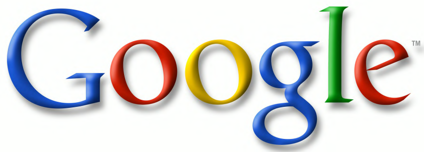


This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

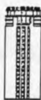
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

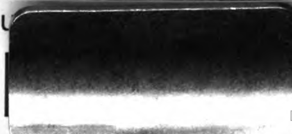
Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/



Digitized by Google



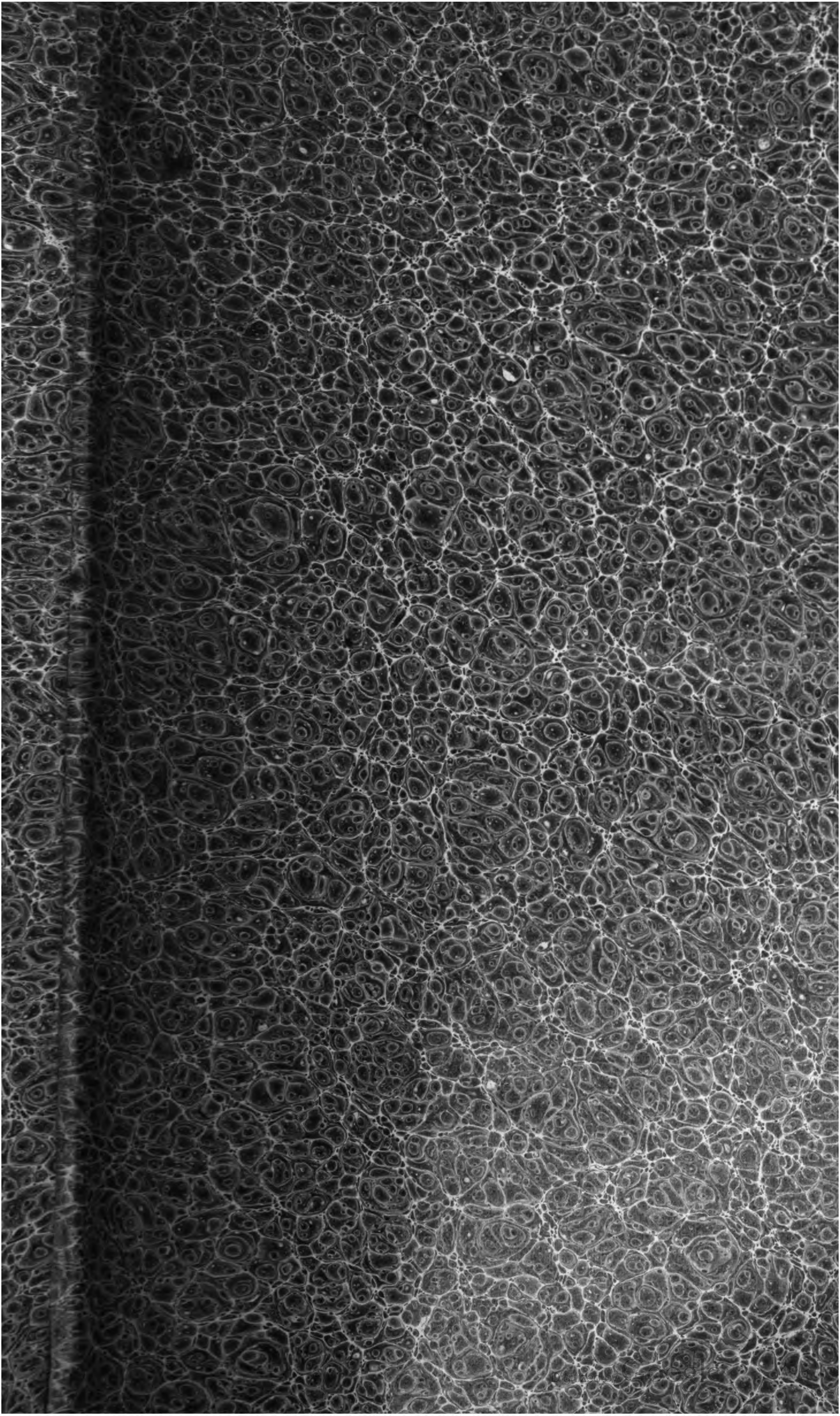






U EK GENT

Digitized by Google



Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1864.

ZWEITER BAND.

LEIPZIG 1864.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Digitized by Google

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

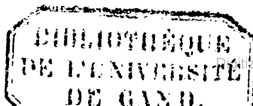
GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

ZWEI UND NEUNZIGSTER BAND.

LEIPZIG 1864.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.


BIBLIOTHÈQUE DE L'UNIVERSITÉ DE GAND.

Digitized by Google

Digitized by Google

Inhalt

des zwei und neunzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Seite.

Digitized by Google

Zweites Heft.

Digitized by Google

Drittes und viertes Heft.

Digitized by Google

Fünftes Heft.

Digitized by Google

Sechstes Heft.

Digitized by Google

Siebentes Heft.

Digitized by Google

Achtes Heft.

Digitized by Google

Digitized by Google

I.

Beiträge zur Kenntniss der Abietinsäure.

Von

Richard L. Maly.

(Im Auszuge aus d. Sitzungsber. d. Kais. Acad. d. Wissensch. zu Wien. Bd. XLVIII.)

(Vor einiger Zeit*) hat der Verf. Mittheilungen gemacht über das krystallisirte Product des Colofoniums, dem er den Namen *Abietinsäure* beilegte.

Die Sylvinsäure der meisten Autoren ist, wie der Verf. gezeigt hat, dieselbe Substanz, mit der er seine Versuche angestellt hat, und die nach der Formel $C_{22}H_{32}O_5$ (= Abietinsäure) zusammengesetzt ist.)

Zur Wegschaffung der ungeraden Anzahl von Sauerstoffatomen blieb nichts übrig als die Formel zu verdoppeln, wodurch allerdings das Molekül ungewöhnliche Grösse erreicht. Zwischen diesem hohen Molekül und einer ungeraden Sauerstoffzahl konnte der experimentelle Nachweis entscheiden, so fern es gelingen würde, Metallverbindungen (saure Salze) darzustellen, die auf 44 Aeq. C nur 1 Aeq. Metall enthielten. Solche Verbindungen darzustellen, gelang vorderhand wenigstens beim Magnesium unter Umständen, die keinen Zweifel über ihre chemische Individualität lassen. Wir schreiben demnach die Abietinsäure:



$$C_{44}H_{64}O_5$$

und betrachten sie als eine zweibasische Säure.

*) Dies. Journ. LXXXVI, 111.

Digitized by Google

Nach dem früher angegebenen Verfahren wurde Abietinsäure in grösserer Menge dargestellt, und von über Schwefelsäure getrockneten Krystallen zur Controle zwei Analysen angestellt.

Gefunden. 1.	2.	Berechnet.		Mittel meiner früheren Analysen.
—	78,54	C_{44}	78,57	78,62
9,59	9,72	H_{64}	9,52	9,84
—	—	O_5	11,91	—
			100,00	

Ueber die Hydrat- oder Anhydridnatur der Abietinsäure kann kein Zweifel sein, denn alle die zu beschreibenden Metallverbindungen derselben sind, wie die anderer Säuren, Substitutionsproducte des Wasserstoffs. Das Plus von einem Molekül Wasser, das beim einfachen Aneinandertreten der Abietinsäure und der Metalloxyde entstünde, gäbe sich trotz des hohen Moleküls der ersteren deutlich im Procentenansatze zu erkennen; nur der ersteren Annahme entsprechen sämmtliche Analysen der untersuchten Salze.

Der Schmelzpunkt des Abietinsäurehydrats liegt etwa bei 165° C. Bei 100° verhält es sich ganz unverändert, nur längere Zeit bei dieser Temperatur erhalten, sintern die Krystalle etwas zusammen, jedoch ohne Gewichtsverlust. Auf 130—140° mehrere Tage erwärmt, nehmen sie langsam und unregelmässig aber zugleich auch mit Gelbbraunfärbung an Gewicht ab. Hält man den Sauerstoff hintan und erhitzt z. B. im Kohlensäurestrom, so bekommt man auch noch bei höherer Temperatur ein klares hellgelbes Fluidum, das beim Erkalten oft mit einem Male zerspringt und nun noch das unveränderte Gewicht hat. Ist der Kohlensäurestrom ziemlich rasch, so führt er ein Sublimat von wie es scheint der unveränderten Säure mit sich.

Salze der Abietinsäure.

Neutrales abietinsaures Kalium entsteht, wenn trocknes kohlensaures Kalium in eine kochende alkoholische Abietinsäurelösung eingetragen wird. Nach dem Abfiltriren und Abdunsten des Alkohols erhält man es als gelbliche spröde

Digitized by Google

amorphe Masse, die in Alkohol und Wasser leicht löslich ist. Es wurde benutzt, um durch Doppelzersetzung mehrere andere Metallverbindungen darzustellen. In einer Lösung von kohlensaurem Kalium ist es unlöslich. Vom *neutral-abietinsauren* Natrium gilt im Allgemeinen dasselbe.

Abietinsaures Ammonium. In ammoniakhaltigem Weingeist löst sich die Abietinsäure leicht unter Bildung dieses Salzes. In wässrigem Ammoniak zeigt sie ein eigenthümliches Verhalten. Die einzelnen Krystalle schwimmen erst unverändert darin umher, dann beginnen sie an den Rändern eine Art von Aufquellungsprocess gerade wie die Amylumkörner, nur hier deutlicher zu beobachten, wegen der Grösse der Krystallblättchen, und werden nun wie die ganze Flüssigkeit trübe oder opalisirend. In der Wärme und bei genügendem Ammoniakzusatze klärt sie sich, und beim Abkühlen gesteht sie zu einer klaren steifen Gallerte, die selbst noch nach dem Filtriren eine, man könnte sagen körnige Structur zeigt, gleichsam den an einander lagernden aufgequollenen Krystallindividuen entsprechend.

Neutrales abietinsaures Magnesium, $C_{44}H_{62}Mg_2O_5$.

Wurde bereitet durch Doppelzersetzung von neutralem abietinsauren Kalium und Chlormagnesium, beide in wässriger Lösung. Anfänglich war der Niederschlag voluminös flockig, nach dem Stehen mehr sandig dicht, und im Gegensatze zum sauren Salze zu Boden sinkend.

In Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich. Ueber Schwefelsäure getrocknet wurden in 100 Theilen:

	Gefunden. 1.	Gefunden. 2.	Berechnet.
Mg	3,62	3,45	3,47

Saures abietinsaures Magnesium, $C_{44}H_{63}MgO_5$.

In eine kochende alkoholische Abietinsäurelösung wurde kohlensaures Magnesium eingetragen, filtrirt und die alkoholische Lösung in viel Wasser gegossen. Man muss dabei die Vorsicht anwenden, erst dann mit dem Kochen aufzuhören, bis eine herausgenommene Probe nicht mehr

Digitized by Google

milchig (von freier Abietinsäure herrührend), sondern flockig gefällt wird.

Die grossen weissen Flocken sammeln sich bald auf der Höhe der Flüssigkeit, und ist noch freies Abietinsäurehydrat vorhanden, so erscheint die darunter stehende Flüssigkeit trübe oder opalisirend. Auf ein Filter oder feine Leinwand gebracht wird der Niederschlag gewaschen, bis die Flüssigkeit klar abläuft.

Getrocknet ist es eine eben so leichte, zarte, weisse Masse wie kohlensaures Magnesium. In Alkohol ist es leicht löslich und wird durch Wasser daraus abgeschieden. Beim Reiben wird es in hohem Grade elektrisch. Bei 100° C. sintert es zu einer harten Masse zusammen ohne Gewichtsverlust.

0,4207 Grm. Substanz gaben 0,0110 Grm. Magnesia, oder:

	Gefunden.	Berechnet.
Mg	1,56 p.C.	1,75 p.C.

Neutrales abietinsaures Calcium, $C_{44}H_{62}Ca_2O_4$.

Alkoholisches abietinsaures Ammonium wurde mit einer solchen Lösung von Chlorcalcium versetzt, unter Bildung eines voluminösen weissen Niederschlages (Analyse I); das alkoholische Filtrat gab in Wasser gegossen noch eine zweite reichliche schneeweisse Fällung (davon Analyse II).

Trocken, ein weisses Pulver; wie schon aus der Darstellung hervorgeht, in Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich. Bei 100° verliert es nichts an Gewicht.

1. 0,3545 Grm. Substanz gaben 0,0700 Grm. schwefelsaures Calcium.

2. 0,3460 Grm. Substanz gaben 0,0680 Grm. schwefelsaures Calcium. Oder:

	Gefunden.		Berechnet.
	1.	2.	
Ca	5,81 p.C.	5,80 p.C.	5,63 p.C.

Das saure Salz auf die Weise wie bei Magnesium beschrieben darzustellen, gelang nicht, es geht hierbei nur sehr wenig Calcium in die alkoholische Lösung.

Digitized by Google

Neutrales abietinsaures Baryum, $C_{44}H_{62}Ba_2O_5$.

Abietinsaures Kalium in wässriger Lösung mit Chlorbaryum versetzt, gab einen dicht flockigen Niederschlag; wie die vorhergehenden Verbindungen in Alkohol leichter, in Wasser schwieriger löslich.

0,6005 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben im Platintiegel verbrannt u. s. w. 0,1749 Grm. schwefelsaures Baryum. Oder:

	Berechnet.	Gefunden.
Ba	17,11 p.C.	17,00 p.C.

Abietinsaures Aluminium ist ein weisser flockiger Niederschlag, sehr schwer in Wasser, etwas in Alkohol, leicht in Aether und Schwefelkohlenstoff löslich.

Neutrales abietinsaures Zink, $C_{44}H_{62}Zn_2O_5$.

Wurde dargestellt aus abietinsaurem Kalium und schwefelsaurem Zink. Gleicht im Ansehen den vorigen. In Wasser ist es so schwer löslich, dass dessen Lösung auf Zusatz von Säuren kaum opalisirend wird von ausgeschiedener freier Abietinsäure. In Alkohol löst es sich wenig, in Aether augenblicklich. Ueber Schwefelsäure getrocknet gaben:

1. 0,2883 Grm. Substanz 0,0655 Grm. schwefelsaures Zink.
2. 0,2932 „ „ 0,0660 „ „ „

Oder:

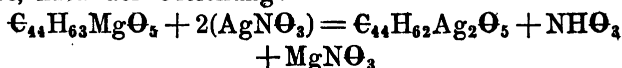
	Gefunden.		Berechnet.
	1.	2.	
Zn	9,17 p.C.	9,09 p.C.	8,85 p.C.

Neutrales abietinsaures Silber, $C_{44}H_{62}Ag_2O_5$.

Dieses Salz habe ich schon früher beschrieben und Analysen davon mitgetheilt. Es tritt unter verschiedenen Umständen als ganz gleich zusammengesetzter Körper auf, sowohl beim Fällen von alkoholischem abietinsauren Ammonium mit salpetersaurem Silber in Alkohol, als bei Anwendung von Ammoniumgallerte in wässriger Lösung. Ferner unter Umständen, unter denen man eigentlich die Bildung eines sauren Salzes erwarten sollte, z. B. wenn eine ätherische Lösung von neutralem Silbersalz und überschüssiger Abie-

Digitized by Google

tinsäure mit Alkohol gefällt wird. So gross ist die Neigung der Abietinsäure ein neutrales Salz zu bilden, dass es sich sogar bei der Doppelzersetzung einer alkoholischen Lösung von relativ viel saurem abietinsauren Magnesium, mit wenig salpetersaurem Silber, also unter Freiwerden von Salpetersäure, nach der Gleichung:



$$C_{44}H_{63}MgO_5 + 2(AgNO_3) = C_{44}H_{62}Ag_2O_5 + NHO_3 + MgNO_3$$

bildete. Alle die unter den genannten Umständen entstandenen Salze wurden analysirt, und mit den schon früher mitgetheilten Analysen übereinstimmend gefunden.

Neutrales abietinsaures Kupfer, $C_{44}H_{62}Cu_2O_5$.

Eine Lösung von Abietinsäure in Aether oder Schwefelkohlenstoff nimmt beim Schütteln reichlich Kupferoxyd oder kohlensaures Kupfer auf.

Beim Vermischen von neutralem abietinsauren Kalium mit Kupfervitriollösung entsteht ein blaugrüner, heller flockiger Niederschlag, der sich sehr wenig in Wasser und Alkohol, aber leicht in Schwefelkohlenstoff und namentlich in Aether mit prachtvoll feurig grüner Farbe auflöst, und daraus durch Abdunsten als grüne Masse erhalten wird. Im Wasserbade blähte es sich durch die noch enthaltenen Aetherreste zu einer schön dunkelgrünen, porös-splittrigen, glänzenden Masse auf.

0,2782 Grm. Substanz gaben 0,0302 Grm. Kupferoxyd; oder:

	Gefunden.	Berechnet.
Cu	8,67 p.C.	8,64 p.C.

Vorkommen der Abietinsäure im Pflanzenreiche.

Bei einem Auszuge, den Wiggers*) von meiner ersten Arbeit über diesen Gegenstand machte, sagte er: M. nennt das angewandte Harz Colofonium, worunter wir bekanntlich eine durch Schmelzen mehr oder weniger veränderte Harzmasse von Coniferen verstehen u. s. w. Diess ist aber

*) Cannstatt's Jahresbericht über die Fortschritte der Pharmacie u. s. w. 1862, p. 22.

Digitized by Google

ganz unrichtig, wie noch im Verlaufe dargestellt werden wird.

Einfaches Schmelzen lässt das Colofonium, auch wenn es längere Zeit fortgesetzt wird, fast unverändert, es bräunt sich nur langsam unter Zersetzung eines höchst geringen Theiles. Selbst auf 140—150° mehrere Tage erwärmt, verliert es nur wenig an Gewicht: unter solchen Umständen kann von einer durch Schmelzen *veränderten* Masse keine Rede sein, da dieses doch nur zur Gewinnung des ätherischen Oeles dienen soll. Eine andere Frage über die Verschiedenheit des Colofoniums ist seine Abstammung, eventuell seine Bezugsquelle; das, mit dem ich arbeitete, war vor drei Jahren und jetzt ganz dasselbe, und ist bei den hiesigen Droguisten seit Jahren das einzig vorhandene. Es wird über Triest bezogen und ist amerikanische Waare. Aus diesem habe ich alle meine Abietinsäure dargestellt, und es ist in der That ein hierzu sehr zweckmässiges Material, man gewinnt daraus ohne besondere Vorsicht leicht circa 80 p.C. Säure, die so rein ist, dass man sie zur Darstellung von Salzen u. s. w. verwenden kann; beim weiteren Umkrystallisiren zur Bildung schönerer Krystalle geht freilich viel verloren.

Da wir die amerikanischen Pinusspecies, die gewöhnlich zur Bereitung des Colofoniums dienen, nicht sicher kennen, so lag es nahe, das Harz einheimischer bekannter Abietineen-Arten zu untersuchen. Zu diesem Behufe habe ich in einem Walde bei Gratz das von selbst ausgeflossene Harz von der Rothtanne (*Pinus Abies* L.) gesammelt. Es waren erhärtete Stücke, grossentheils älteren Datums von trübem bis griesigem Aussehen und jenem eigenthümlich aromatischen Geruche, der nur dem Walde eigen, und von dem gewöhnlichen Terpentinöl ganz verschieden ist. Sie wurden mit Wasser gekocht, so lange als noch Geruch vorhanden war, und nun mit dem vom ätherischen Oel befreiten Harze derselbe Process eingeleitet wie bei der Darstellung der Abietinsäure aus Colofonium, also in heissem Alkohol gelöst und mit Wasser ausgefällt. Nach vierzehn Tagen war das Harz zu einer griesigen Masse geworden, aus der das Bindemittel durch kalten Alkohol ausgezogen

Digitized by Google

wurde. Das aus dem krystallinischen Rückstand dargestellte Silbersalz hatte alle Eigenschaften des abietinsauren Silbers, und bei der Analyse gaben:

0,3864 Grm. Substanz an Rückstand 0,0952 Grm. Silber; oder:

Gefunden.	Berechnet.
24,63 p.C. Ag.	24,38 p.C. Ag.

Darauf habe ich noch von der Lärche (*Pinus Larix* L.) das ausgeflossene Harz gesammelt und die gleiche Procedur damit durchgemacht. Auch dieses verhielt sich wie das vorhergehende, und bei der Analyse des Silbersalzes bekam ich 24,58 p.C. Silber. Ich hätte nun noch das Harz von der Weisstanne und der Föhre untersuchen können, hätte nicht schon das äussere Ansehen Garantie genug geboten, dass man es hier mit einer den beiden früheren ganz gleichen Harzausschwitzung zu thun hat. Man ist demnach wohlberechtigt, die Abietinsäure als einen für die *Abietinae* L. C. Rich. sehr charakteristischen Körper anzusprechen.

Uebergang der Abietinsäure in den Harn.

Ueber die Aufnahme und Veränderung von Harzen in der Blutbahn ist nichts Bestimmtes bekannt. In den physiologisch-chemischen Handbüchern zählt man sie unter jenen Körpern auf, die man weder als solche, noch in Form von Zersetzungsproducten im Harn wieder hat finden können.

Ich habe zu diesen betreffenden Versuchen die Abietinsäure gewählt als einen Körper, der mir reichlich rein zur Hand war, und dessen Eigenschaften ich genau kannte.

Ein paar Angaben über diesen Gegenstand hat schon vor kurzem*) Prof. Zeissl, so weit diess am Krankenbette zu untersuchen möglich ist, gemacht.

Als ich Abends etwa ½ Grm. Abietinsäure nahm, wurde der Morgenharn, dessen saure Reaction und sonstige Eigenschaften keine Aenderung erlitten hatte, mit Mineralsäuren deutlich trüb; nach 24 Stunden hatten sich Harnsäurekrystalle (scheinbar etwas mehr als gewöhnlich) abgesetzt,

*) Zur Lehre von der Wirksamkeit bals. antiblen. Mittel. Med. Wochenschr. 1863, 7—8.

Digitized by Google

ohne dass sich die Trübung geändert hätte, die aber sogleich verschwand, so wie Alkohol zugesetzt wurde. Beim Kochen blieb der Harn klar.

Wir haben also darin abietinsaures Natron (Kali) gelöst, das auf Säurezusatz die Abietinsäure in der unter diesen Umständen gewöhnlichen Form abscheidet.

Ein Kaninchen bekam Mittags etwa 1—1½ Grm. Abietinsäure; der Harn, bis zum folgenden Morgen gesammelt, war fast klar, schwach alkalisch. Nach dem Filtriren wurden mit demselben folgende Versuche Versuche angestellt:

Beim Kochen trübte er sich, bildete Flocken (von phosphorsauren Erden) und wurde nach dem Erkalten wieder klar.

Auf Zusatz von Salpetersäure oder Salzsäure entstand ein weisslich-gelblicher, sich nicht absetzender Niederschlag, oder eine dichte solche Trübung, die auf Alkoholzusatz sogleich verschwand.

Dieser Niederschlag hat grosse Aehnlichkeit mit dem aus dem Harn auf gleiche Weise gefällten Eiweiss. Ich mache hierauf besonders aufmerksam, da der gewöhnliche uroskopische Schlendrian bei Vorhandensein harziger Körper (z. B. nach Eingabe von *Terebinth. Balsam. Copaiv.*) im Harn nothwendig Eiweiss diagnosticiren muss. Ein Eiweissgehalt im Harn ist aber eine so bedeutungsvolle Erscheinung, dass unter dieser Täuschung möglicherweise klinisches Wissen und therapeutischer Erfolg gleich geschmälert werden.

Angeblich soll man durch die eine Reaction mit concentrirter Salpetersäure im Harn Eiweissgehalt, und Vermehrung oder Verminderung der harnsauren Salze zugleich erkennen können; diess ist ohne Frage eine Irrlehre, wie man sich leicht überzeugen kann; verlässt man sich aber darauf, so kann man bei Anwesenheit der genannten Substanzen auch einen dreifachen Fehler auf einmal begehen.

(Der Verf. wird diese im Laboratorio des Herrn Prof. Gottlieb in Gratz angestellten Versuche fortsetzen.)

Digitized by Google

II.

Ueber die Ammoniumverbindungen der Harnsäure.

Von

Richard L. Maly.

(Aus d. Sitzungsber. d. Wiener Acad. d. Wissensch. Bd. XLVII.)

Von der Harnsäure als zweibasischer Säure liessen sich zunächst zweierlei Ammonsalze erwarten, ein neutrales und ein einfach saures.

Die neutrale Verbindung scheint, wie aus den Versuchen von Bensch*) und meinen weiter unten angeführten hervorgeht, gar nicht zu existiren; das einfach saure Salz von der Formel $C_5H_3(NH_4)N_4O_3$ ist das einzige, welches bisher beschrieben und analysirt worden ist.

Das mikroskopisch verschiedene Auftreten der harnsauren Salze in Urinsedimenten, die in ihren krystallisirten Formen keineswegs nur Natrium, wie häufig angegeben wird, sondern eben so oft Ammonium enthalten, hat mich veranlasst, künstlich die Darstellung von möglichen Combinationen und dabei entstandenen Formen zu prüfen.

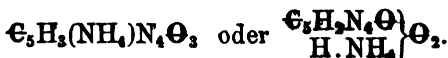
I. Neutrales harnsaures Ammonium.

Es wurde auf folgende Art darzustellen versucht: eine gewogene Menge reiner Harnsäure wurde in einem Kölbchen befeuchtet und ein anhaltender Strom von Ammoniakgas bei niedriger Temperatur durchgeleitet. Diesem folgte ein solcher von trockner Luft, bis keine Gewichtsabnahme des Kölbchens mehr erfolgte. Die Rechnung zeigte, dass das nächstfolgende Salz entstanden war.

*) Ann. d. Chem. LXV, 190.

Digitized by Google

II. Saures harnsaures Ammonium.



$$C_5H_3(NH_4)N_4O_3 \text{ oder } \left.\begin{matrix} C_5H_2N_4O \\ H.NH_4 \end{matrix}\right\} O_2.$$

Harnsäure wurde in ammoniakhaltendem Wasser suspendirt, im Kolben bis zur vollständigen Lösung unter allmählichem Wasserzusatz gekocht und die klare Flüssigkeit noch heiss mit einer zum Verschwinden der alkalischen Reaction nicht hinreichenden Menge Salzsäure versetzt. Hierbei wird keine Spur freier Harnsäure abgeschieden, sondern nach einer halben Stunde enthielt die Flüssigkeit einen reichlichen scheinbar flockigen Niederschlag, der unter dem Mikroskop in Form langer Nadeln erschien, die dort, wo sie dichter lagen, eine filzig verworrene Masse bildeten.

Bei der Analyse durch Zersetzung der Verbindung mit Salzsäure im Wasserbade und Abfiltriren nach dem Erkalten gaben:

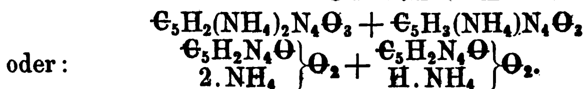
1. 0,4230 Grm. Substanz, 0,3775 Grm. Harnsäure.
2. 0,560 „ „ 0,5125 „ „

In 100 Theilen:

	Berechnet.	Gefunden.	
$C_5H_4N_4O_3$	90,80	89,24	90,23
NH_3	9,20	—	—

Dieses Salz kann sowohl in Nadeln als amorph erhalten werden, und scheint die zu seiner Bildung nothwendigen Bedingungen am leichtesten zu finden. Bensch*) erhielt bei seinen ausführlichen Versuchen über diesen Gegenstand unter den verschiedensten Bedingungen durchweg die in Rede stehende Combination, so beim Uebergiessen und Digeriren von Harnsäure mit Ammoniak, bei der Doppelzersetzung von saurem harnsauren Kalium mit Chlorammonium etc.

III. Zwei-drittel-harnsaures Ammonium.



$$C_5H_2(NH_4)_2N_4O_3 + C_5H_3(NH_4)N_4O_3$$

oder:

$$\left.\begin{matrix} C_5H_2N_4O \\ 2.NH_4 \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} C_5H_2N_4O \\ H.NH_4 \end{matrix}\right\} O_2.$$

Harnsäure wurde, wie bei Versuch II., mit Ammoniak und Wasser übergossen und bis zum Kochen erhitzt,

*) Ann. d. Chem. LIV, 197.

Digitized by Google

worauf, wenn noch etwas ungelöst war, davon abfiltrirt wurde. Bis zum anderen Tage hatte die klare Flüssigkeit ein reichliches, aus einem völlig amorphen Pulver bestehendes Sediment abgeschieden. Es wurde zwischen Filtrirpapier abgepresst und über Chlorcalcium getrocknet.

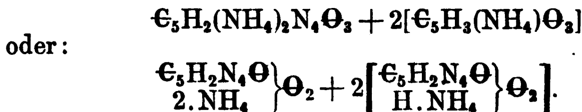
0,418 Grm. Substanz gaben nach dem Behandeln mit verdünnter Salzsäure wie oben 0,3625 Grm. Harnsäure:

In 100 Theilen:

	Berechnet.	Gefunden.
$2.Є_5H_4N_4Θ_3$	86,82	86,72
$3.NH_3$	13,18	—

Frisch gefällt ist diese Verbindung in Wasser ziemlich löslich, nach dem Trocknen schwierig in kaltem, etwas leichter in heissem. Ammoniak erhöhte die Löslichkeit nicht wesentlich.

IV. Drei-viertel-harnsaures Ammonium.



$$Є_5H_2(NH_4)_2N_4Θ_3 + 2[Є_5H_3(NH_4)Θ_3]$$

oder:

$$\left.\begin{matrix} Є_5H_2N_4Θ \\ 2.NH_4 \end{matrix}\right\}Θ_2 + 2\left[\left.\begin{matrix} Є_5H_2N_4Θ \\ H.NH_4 \end{matrix}\right\}Θ_2\right].$$

Zu einer ebenso dargestellten Lösung von Harnsäure in wässrigem Ammoniak wurde, nachdem die Flüssigkeit sich etwa auf 50^0 abgekühlt hatte, Alkohol zugesetzt. Nach 24 Stunden war ein reichlicher schon mit unbewaffnetem Auge als krystallinisch zu erkennender Niederschlag in der Flüssigkeit. Er wurde abfiltrirt und mit Alkohol und Ammoniak haltendem Wasser gewaschen.

Unter dem Mikroskope zeigte er lose Nadeln oder wohl auch zarte aus feinen Nadeln bestehende Bündel, von denen 2, 3 oder 4 mit ihren Basen so gegen einander stehen, dass garbenartige oder kreuzförmige Formen entstehen, von höchst zierlichem Ansehen. Das Vorkommen von harnsaurem Natron oder auch freier Harnsäure unter ähnlichen Formen im nativen Harn ist bereits bekannt, ersteres, mit mehr bisquitartiger Gestalt, wurde auch künstlich dargestellt.

Digitized by Google

In kaltem Wasser merklich, in heissem leicht löslich, in weingeisthaltendem unlöslich.

1. 0,6905 Grm. Substanz gaben 0,6095 Grm. Harnsäure.

2. 0,506 Grm. Substanz einer anderen Darstellung gaben 0,443 Grm. Harn.

In 100 Theilen:

	Berechnet.	Gefunden.	
3. $C_5H_4N_4O_3$	88,11	87,97	87,55
4. NH_3	11,89	—	—

Einen so bescheidenen Anspruch die vorstehenden Mittheilungen machen, so vervollständigen sie doch mit Rücksichtsnahme der in jüngster Zeit von Bence Jones*) gebrachten Untersuchungen über an Harnsäure viel reichere Verbindungen des Ammoniums eine lange Reihe von harnsauren Salzen.

Ob alle diese Körper im normalen oder pathologischen Harne auftreten, ist zwar wahrscheinlich, aber nicht mit Bestimmtheit zu eruiren. Die mikroskopische Diagnose ist hierbei vollständig unsicher, so ist z. B. das Salz II bald krystallinisch, bald amorph, im letzteren Falle dann ganz dem Salze III ähnlich; ferner haben noch alle diese Ammoniumverbindungen wenigstens in Bezug auf Gestalt ihre Analoga bei den Natriumverbindungen etc. An eine chemische Trennung solcher Substanzen aus dem Harn ist aber wegen Beimengung von morphotischen Bestandtheilen, wegen ihrer Schwerlöslichkeit in kaltem und leichter Veränderlichkeit in heissem Wasser gar nicht zu denken.

Obige Versuche wurden im Laboratorium des Herrn Prof. Gottlieb in Gratz ausgeführt.

*) Dies. Journ. XXXXVIII, 153.

Digitized by Google

III.
Ueber Brod und Getreide, welche in Pompeji gefunden wurden.

Von

S. de Luca.

(Compt. rend. t. LVII, p. 476 u. 498.)

Am 9. August 1862 wurde in Pompeji ein ganzes Bäckerhaus entdeckt, mit dem Ofen, der durch eine eiserne Thür mit zwei Griffen verschlossen war. Im Ofen fanden sich 81 Brode, 66 zu 500—600 Gm., 4 zu 700—800 und eins 1204 Grm. wiegend.

Die Brode hatten im Ganzen dieselbe Gestalt, unterschieden sich aber doch durch folgende Umstände. Die 66 kleineren Brode waren rund, hatten 20 Centim. Durchmesser und in der Mitte eine Vertiefung mit einer Art Stempelzeichen. Die erhabenen abgerundeten Ränder waren durch radiale Einschnitte in 8 Stücken und das ganze Brod durch einen circulären Einschnitt in eine obere und eine untere Hälfte getheilt. Die 4 Brode zu 7—800 Grm. hatten 24 Centim. Durchmesser und keinen Kreiseinschnitt. Das Brod von 1204 Grm. hatte 31—32 Centim. Durchmesser und war in 14 Theile getheilt, von welchem jeder den Stempel trug. Zwei der kleinsten Brode hatten keine centrale Vertiefung. Das ganze Ansehen der Brode zeigt, dass dieselben nicht in Formen, sondern aus freier Hand gefertigt worden waren. Man findet übrigens zu Palermo, Catanea und im Innern Siciliens noch heut zu Tage dieselbe Form bei den Broden. Alle Brode waren am Rande 6—7 Centim., in der Mitte 3—4 Centim. dick. 12 dieser Brode sind im Museum zu Neapel, die anderen 69 in Pompeji aufbewahrt.

Alle diese Brode sind äusserlich schwärzlichbraun, im Innern heller und zeigen grössere oder kleinere Löcher wie gewöhnliches Brod. Die Kruste ist ziemlich hart und dicht, die Krume porös, leicht zerbröckelnd und fast wie Steinkohle glänzend.

Digitized by Google

Die im Brode enthaltene Feuchtigkeit entweicht vollständig bei 110—120°; die inneren Theile enthielten 23 p.C. die äusseren 13—21 p.C. Wasser. Ein Theil des Wassers geht schon beim Liegen des Brodes an der Luft weg. In den inneren Theilen fanden sich 2,8, in den äusseren nur 2,6 p.C. Stickstoff; die gepulverte und mit Wasser erschöpfte Kruste gab 1,65 und die ebenso behandelte Krume 2,28 p.C. Stickstoff. Die Waschwässer gaben im Wasserbade einen humusartigen Rückstand, der mit Kali Ammoniak entwickelte. Die mit der Sohle des Ofens in Berührung gewesenen Theile der Brode enthielten 17 p.C. Asche, die äusseren Theile 15,5 p.C. und die inneren 13,5, ja selbst nur 11—7 p.C. Asche.

Die Elementaranalyse zeigte, dass der Kohlenstoffgehalt nach dem Innern zu ab-, der Wasserstoffgehalt dagegen zunimmt, was beweist, dass die Zersetzung der organischen Substanzen nicht rasch und durch eine hohe Temperatur vor sich ging, sondern mehr durch Einfluss der Zeit und durch äussere Einflüsse, die nur äusserst langsam einwirken konnten, weil die Brode in einen fast hermetisch verschlossenen Ofen gelegen hatten. Die Sohle des Ofens war 2,5 M. breit und der Ofen in der Mitte wenigstens 2 M. hoch.

Folgende Analysen zeigen die Verschiedenheit in der Zusammensetzung der Brode:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Wasser	23,0	20,3	21,1	—	19,6
Kohlenstoff	34,3	27,2	39,0	—	—
Wasserstoff	8,4	6,5	4,3	—	—
Stickstoff	2,6	2,8	2,8	—	—
Sauerstoff	24,4	30,0	10,2	—	—
Asche	7,2	13,2	16,6	16,9	11,8

Das Brod enthält auch eine kleine Menge in Wasser und Alkohol löslicher Substanz, welche schwärzlich gefärbt und stickstoffhaltig ist.

In demselben Hause zu Pompeji fand man auch eine Getreidemühle aus Stein, die ähnlich eingerichtet war wie unsere Gewürz- oder Kaffeemühlen. Am Boden der Backstube lag ein Haufen Getreide und ein thönerner Krug

Digitized by Google

der zum Waschen des Getreides bestimmt war, sowie ein bleiernes Wasserleitungsrohr mit Hahn.

Das Getreide, welches einer guten Weizensorte angehört zu haben scheint, hatte seine Form beibehalten; es war schwärzlichbraun, zeigte auf einigen Punkten der Oberfläche eine weissliche Substanz und ist porös und leicht zerreiblich. Das Gewicht der einzelnen Körner schwankt zwischen 17—19 Milligrm. Es enthält im Mittel 22,1 p.C. Wasser (bei 110^0 getrocknet), 14,2 p.C. Asche und 63,7 p.C. organische Substanz. Die Asche enthielt alle Bestandtheile, welche man in gewöhnlichem Getreide findet, nämlich Phosphorsäure in Ueberschuss, Kali, Natron, Magnesia, Kalk, Chlor, Schwefelsäure, Kieselsäure, Eisen und Spuren von Mangan.

Beim Erhitzen in einer einseitig geschlossenen Röhre gaben 0,110 Grm. Getreide (6 Körner) neben sehr wenig flüssigen Kohlenwasserstoffen und Wasser 7,5 C.C. eines Gasgemenges, in welchem $\frac{2}{3}$ CO_2, das übrige CO, H und N waren; eben so viel Brod gaben 13,5 C.C. Gas, wovon 9,5 C.C. CO_2.

Die Elementaranalyse des Getreides gab Zahlen, bei deren Vergleichung mit denen von Boussingault für gewöhnliches Getreide gefundenen der hohe Aschengehalt des pompejianischen Getreides auffällt. Es enthält nämlich:

	Getreide von Pompeji.	Getreide 1836 gebaut in freiem Felde.	in Gartenerde.
Kohlenstoff	68,9	46,10	45,51
Wasserstoff	4,4	5,80	5,67
Sauerstoff	5,5	43,40	43,00
Stickstoff	3,0	2,29	3,51
Asche	18,2	2,41	2,31
	100,0	100,00	100,00

Diese grosse Aschenmenge, die man auch bei dem Brode beobachtet, rührt jedenfalls von dem durch das Erdreich sickernden mit Mineralstoffen beladenen Wasser her, welches im Laufe der 18 Jahrhunderte auf diese porösen, kohligen Substanzen gewirkt hat, und welches vielleicht auch auf der Oberfläche die obenerwähnte weisse Substanz zurückliess.

Wasser und Alkohol geben mit dem Getreide bräunliche Auszüge, die sehr wenig einer stickstoffhaltigen Sub-

Digitized by Google

stanz enthalten, Aether und Schwefelkohlenstoff ziehen fast nichts aus.

Interessant ist der Umstand, dass die Stickstoffmenge des pompejianischen Getreides fast genau mit der des normalen übereinstimmt, und es beweist diess, dass der grosse Verlust an Wasserstoff und namentlich an Sauerstoff nicht durch eine erhöhte Temperatur, sondern nur durch den Einfluss der Zeit und der Atmosphärilien bewirkt ist.

Das Getreide enthält keine durch Jod sich färbende, sowie keine das weinsaure Kupferoxyd-Kali reducirende oder mit Bierhefe gährende Substanz, und ebenso keine Fettsubstanz. Die äussere Hülle des Kornes ist undurchsichtig, glatt und löst sich leicht von dem inneren Kerne ab, der noch den zelligen Bau des normalen Kornes zeigt.

IV.

Ueber einige Derivate des Amylenhydrats.

Von

Ad. Würtz.

(Compt. rend. t. LVII, p. 479.)

Biamylenhydrat oder *Amylenäther.* Wenn man Jodwasserstoffamylen mit Wasser und Silberoxyd behandelt, bildet sich, wie ich gezeigt habe, Amylen und Amylenhydrat; ist letzteres überdestillirt, so steigt das Thermometer bis 170°, was aber hierbei übergeht, steht in keinem constanten Verhältniss zu dem gebildeten Amylenhydrat, ja es ist öfters fast unbedeutend. Bei meinen verschiedenen Untersuchungen mit Amylenhydrat habe ich aber eine zur Untersuchung genügende Menge dieses Products gesammelt. Bei der Reinigung durch fractionirte Destillation geht es gegen 163° (160—165°) über. Es bildet eine in Wasser unlösliche aromatisch riechende Flüssigkeit von 0,909 spec.

Digitized by Google

Gew. bei 0°. Die Analyse führte zur Formel $C_{10}H_{22}O$, d. i. die des Amyloxyds oder Amyläthers. Der neue Körper ist aber nicht identisch, sondern isomer mit dem Amyläther, und es finden zwischen beiden Körpern dieselben Beziehungen statt wie zwischen dem Amylenhydrat und dem Amylalkohol. Man könnte denselben *Biamylenhydrat**) nennen, um anzuzeigen, dass er 2 Mol. Amylen verbunden mit 1 Mol. Wasser enthält.

Beim Einleiten von Jodwasserstoffgas in der Kälte scheidet sich die Flüssigkeit, wenn sie gesättigt ist, in zwei Schichten, wovon die eine Jodwasserstoff-Amylen, die andere eine wässrige Lösung von Jodwasserstoffsäure ist.

Durch längeres Erhitzen des Biamylenhydrats in einer verschlossenen Röhre auf 180—200° spaltet sich dasselbe in Amylen und Amylenhydrat:



$$C_{10}H_{22}O = C_5H_{12}O + C_5H_{10}.$$

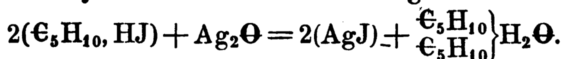
Die Formeln $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O$ und $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O$ repräsentiren den Amylalkohol und den Amyläther, die folgenden Formeln dagegen für das Amylenhydrat und den Amylenäther:



$$C_5H_{10}.H_2O \text{ und } \left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\C_5H_{10}\end{matrix}\right\}H_2O$$

tragen den Reactionen dieser Körper genügend Rechnung und sind zugleich ein Ausdruck für die von Dumas über die Alkohole und Aether ausgesprochenen Ideen.

Der Amylenäther entsteht nach folgender Gleichung:



$$2(C_5H_{10}, HJ) + Ag_2O = 2(AgJ) + \left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\C_5H_{10}\end{matrix}\right\}H_2O.$$

Essigsaures Amylen. Ich habe eine gewisse Menge dieses Aethers durch Einwirkung von Jodwasserstoffamylen auf ein erkaltetes Gemenge von essigsaurem Silberoxyd und gewöhnlichem Aether dargestellt. Das essigsaure Amylen, vollkommen neutral und gegen 125° siedend zerfällt grossentheils in Essigsäure und Amylen, wenn man es längere Zeit gegen 200° erhitzt. Diesen Reactionen zufolge kann

*) Biamylen- und nicht Diamylenhydrat, um eine Verwechselung mit dem Diamylenhydrat oder Paramylen $C_{10}H_{20}.H_2O$ zu vermeiden. Die Reactionen des Amylenäthers zeigen, dass er wirklich 2 Mol. Amylen enthält, welche nicht mit einander verbunden sind.

Digitized by Google

man dasselbe als eine Verbindung von Amylen mit Essigsäure betrachten, ebenso wie das Jodwasserstoffamylen eine Verbindung von Jodwasserstoff mit Amylen ist. Ich füge hinzu, dass diese Namen, sowie die rationellen Formeln C_5H_{10}, HJ und $C_5H_{10}, C_2H_4O_2$ (essigsaures Amylen) die wichtigsten Reactionen dieser Körper und durchaus keine Molekularconstitution ausdrücken.

Ich erhielt keine Verbindung durch Erhitzen von Amylen mit Essigsäure während mehrerer Tage im Wasserbade, was sich bis zu einem gewissen Punkte durch die leichte Spaltung des essigsauren Amylens in höher Temperatur erklärt.

Chlorwasserstoff-Amylen. Es siedet gegen 90°, hat das spec. Gew. 0,883 bei 0°; die Dampfdichte fand ich bei 193° bestimmt gleich 3,58, während sie für 2 Vol. berechnet gleich 3,686 ist*). Diess Resultat bestätigt die von Cahours angegebenen Thatsachen.

Bestimmt man die Dampfdichte des Chlorwasserstoff-Amylens bei sehr hoher Temperatur, so erhält man Zahlen, die nahe die Hälfte der vorigen sind; so fand ich bei Bestimmung in Quecksilberdampf nach Deville's Verfahren 1,74; beim Erhitzen des Ballons im Oelbad bis 291° 1,808. Diese Zahlen drücken aber in Wirklichkeit die Dichte eines Gemenges von Chlorwasserstoff und Amylen aus, wovon man sich leicht überzeugen kann durch Oeffnen des Ballons unter Quecksilber, wobei eine mehr oder weniger grosse Menge Chlorwasserstoff zurückbleibt. Eine gewisse Menge dieses Gases verbindet sich während des Erkaltens wieder mit dem Amylen. So blieben im ersten Versuch, wo der Ballon langsam mit dem Ofen erkaltete, 26 C.C. bei 23° mit Amylendampf gesättigten Chlorwasserstoffs zurück, die ganze Menge des Chlorwasserstoffs in dem Dampfgemenge bei 350° betrug 66,8 C.C. auf 0° reducirt. Im zweiten Versuch, wo rasch erkaltet wurde, war die Menge des freien Chlorwasserstoffs viel grösser. Es geht aus diesen Beobachtungen hervor, dass sich das Chlorwasserstoff-Amylen in

*) H = 1 Vol.; HCl = 2 Vol.; H_2O = 2 Vol.; C_5H_{10} = 2 Vol.

Digitized by Google

höherer Temperatur in Chlorwasserstoffsäure und Amylen spaltet. Beim Erhitzen mit Ammoniak wird Amylen frei.

Erhitzt man Jodwasserstoffamylen mit Ammoniak, so wird eine beträchtliche Menge Amylen frei. Das entstandene Jodammonium enthält eine kleine Quantität einer Base, die mit Salzsäure und Platinchlorid ein in Wasser und Alkohol lösliches in orangegelben Blättchen krystallisirendes Doppelsalz bildet. Die bisher damit gemachten Analysen entsprechen nicht der Zusammensetzung des Amylammoniumplatinchlorids.

V.

Ueber den Ozon-Sauerstoff und Wasserstoff.

Von

H. Osann.

1) Neue Thatsachen.

Von dem Grundsatze ausgehend, Alles zu entfernen, was möglicher Weise auf den Gegenstand der Untersuchung Einfluss ausüben könnte, habe ich schon früher, sowie auch in der vorliegenden Arbeit, Rücksicht genommen auf die Frage, ob nicht die grössere reducirende Wirkung des Ozon-Wasserstoffs ihren Grund in einer Beimischung einer geringen Menge einer niederen Oxydationsstufe des Schwefels haben könne. — Ich habe daher das aus einer Mischung von Nordhäuser Vitriolöl und Wasser mittelst der schon öfters angeführten Kohlenbatterie (die Kohlenbatterie in verbesserter Form von Osann, Erlangen bei Enke, 1857) elektrolytisch ausgeschiedene Ozon-Wasserstoffgas 18 Stunden lang ohne Unterbrechung durch 25,8 Gr. Wasser geleitet. — Nach dieser Zeit wurde das Wasser untersucht. Es reagirte nicht sauer (auch nicht alkalisch), was der Fall hätte sein müssen, wenn dem Wasser eine Oxydationsstufe des Schwefels, welche alle Säuren sind,

Digitized by Google

beigemischt gewesen wäre. — Es war nur noch eine Möglichkeit, jedoch mit sehr geringer Wahrscheinlichkeit, übrig, die nämlich, dass bei der Zersetzung der verdünnten Schwefelsäure eine Wasserstoffverbindung mit Schwefel entstanden sei. Um hierüber zu entscheiden, habe ich folgende Versuche angestellt:

a) Bekanntlich ist essigsaures Bleioxyd ein äusserst empfindliches Reagens auf Schwefelverbindungen. Ich bereitete daher Ozon-Wasserstoffgas auf angegebene Weise durch Elektrolyse und liess das erhaltene Gas durch eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd streichen. Es fand jedoch keine Schwärzung der Flüssigkeit statt, welche auf eine Schwefelverbindung hätte schliessen lassen. Dagegen hatte sich an dem Rande der Glasröhre, da wo das Gas in die Flüssigkeit trat, eine weisse einigermaassen gelbliche Substanz absetzt. Zugleich hatte sich die Flüssigkeit durch Absetzung weisser Flocken getrübt. Die Flüssigkeit wurde filtrirt, die weissen Flocken auf ein Filter gebracht, ausgewaschen, hierauf getrocknet und das Filter mit ihnen verascht. Mit Soda auf Kohle gemischt und in die innere Flamme des Löthrohrs gebracht, bildeten sich metallische Kügelchen. Es kann daher kein Zweifel sein, dass die ausgeschiedene Substanz Bleioxyd war.

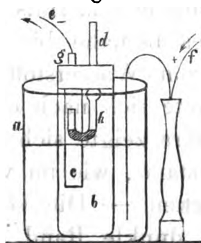
Um nichts zu versäumen, habe ich diesen Versuch noch mit einer Lösung von basischem essigsauren Bleioxyd angestellt. Zur Darstellung desselben wurde neutrales essigsaures Bleioxyd in einer Porcellanschale bei gelindem Feuer erhitzt, bis die flüssig gewordene Masse erstarrte. Sie wurde hierauf in Wasser gelöst und filtrirt. — Die Flüssigkeit wurde in ein Gläschen mit engem Hals gegossen und durch ein Glasrohr, welches beinahe bis auf den Boden des Gläschens ging, das Ozon-Wasserstoffgas hindurch geleitet. — Die Flüssigkeit trübte sich nach einiger Zeit, und an dem Rande des Glasrohrs zeigte sich ein dunkelgrauer Rand. — Die Trübung bestand, wie im vorhergehenden Versuch, aus weissen Flocken. — Die Glasröhre wurde herausgenommen und der dunkle Rand mit der Lupe betrachtet. Der obere Theil zeigte sich metal-

Digitized by Google

lisch. Hiernach ist klar, dass sich hier wie im obigen Versuche, anfänglich Bleioxyd abgesetzt hatte, das aber später durch die anhaltende Wirkung des Ozon-Wasserstoffgases reducirt worden war. — Es entspricht also dieser Versuch vollkommen dem vorigen. Ich bemerke hierbei noch, dass zum Gegenversuche neben dem Gläschen noch ein anderes mit derselben Flüssigkeit gefüllt offen hingestellt worden war, um zu sehen, ob nicht in der Zeit, in welcher der Versuch angestellt wurde, durch die Einwirkung der Atmosphäre eine Veränderung hervorgebracht werde. Die Flüssigkeit blieb jedoch unverändert. — Diese Ausscheidung von Bleioxyd ist sehr bemerkenswerth. Sie lässt sich nicht anders erklären, als dass durch die Einwirkung des Ozon-Wasserstoffgases die Essigsäure eine Veränderung erlitten habe. Begreiflicher Weise kann hierbei die Essigsäure in Alkohol verwandelt worden sein. — Da der Alkohol durch Ozon-Sauerstoff in Essigsäure verwandelt wird, so wäre hierdurch ein vollkommener Gegensatz zwischen diesen beiden Körpern nachgewiesen.

Auch noch auf eine andere Weise habe ich mich zu überzeugen gesucht, dass das Ozon-Wasserstoffgas keinen Schwefel enthält. Entzündet man Schwefel-Wasserstoffgas mit einem brennenden Körper, so bleibt nach der Verbrennung des Wasserstoffgases ein Beschlag von Schwefel zurück. Ich hatte ein Gläschen mit Ozon-Wasserstoffgas gefüllt, und nachdem es umgekehrt war, sogleich mit einem brennenden Körper entzündet. Es entzündete sich mit Knall, ohne dass jedoch ein Beschlag mit Schwefel an den Wänden zurück blieb.

Fig. I.



b) Als augenfällige Versuche, welche namentlich bei Vorlesungen angewendet werden können, um beide Körper durch diese Reactionen kennen zu lernen, kann ich folgende anführen:

Die Figur I stellt eine Glasröhre *b* von 7″ Höhe und 2″ Breite vor, welche oben durch einen Stöpsel verschlossen ist. *c* ist ein Platin-

blech, welches über den Stöpsel in ein Glasröhrchen *g* ausläuft, welches dazu dient, Quecksilber aufzunehmen. In dieses endet ein Leitungsdraht, bestimmt die negative Elektrode zu bilden. Zur Seite der Glasröhre, welche in der elektrolytischen Flüssigkeit sich befindet, ist ein krummgebogener Platindraht, dessen eines Ende in ein Quecksilbernäpfchen *f* endet, worin der Draht steckt, welcher die positive Elektrode bildet. So wie die Säule geschlossen ist, entwickelt sich am Platindraht, der mit der negativen Elektrode in Verbindung steht, Ozon-Wasserstoffgas, welches durch die Glasröhre *h* hindurch muss. Ist nun in der Glasröhre eine geringe Menge einer Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd, so wird diess von dem sich entwickelnden Gas durchströmt. — Da ich gefunden habe, dass die Wärme günstig für die Reaction des Ozon-Wasserstoffgases ist, so giesst man die oft erwähnte Mischung von Vitriolöl und Wasser, gleich nachdem man beide gemischt und noch eine Temperatur von 35—37° R. hat, in das cylinderförmige Glas zur Elektrolyse. Von dem ersten auf die Seite-Drängen der Flüssigkeit an gerechnet, bemerkt man schon nach 6—7 Minuten eine Bräunung derselben. — Dieselbe Reaction kann man auch auf gleiche Weise mit Ozon-Sauerstoffgas auf Jodkaliumstärke hervorbringen. Nur muss man in diesem Fall die elektrolytische Flüssigkeit nicht warm, sondern kalt anwenden.

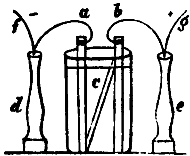
c) Versuche mit Kohlenstücken. Ich habe schon früher dargethan, dass Stücke von Bunsen'schen Kohlenelementen sich gebrauchen lassen, um Reactionen des elektrolytisch ausgeschiedenen Sauerstoffs und Wasserstoffs hervorzubringen. Ich will nun einen Apparat beschreiben, mittelst welchem sich diese Reactionen leicht zeigen lassen. Eigentlich sollten diese Versuche mit Kohlenstücken angestellt werden, welche ganz eisenfrei sind. Es lässt sich dieses jedoch nur ausserordentlich schwer erreichen. Durch oft wiederholtes Behandeln derselben mit Salpeter-Salzsäure, Auskochen, Trocknen und Abschwefeln, welches wochenlang wiederholt werden muss, kann man es dahin bringen, dass die Kohlenstücke frei von Eisen werden. Sie werden jedoch durch

Digitized by Google

diese Behandlung so porös und zerbrechlich, dass sie nicht gut mehr zu handhaben sind.

Uebrigens hat das Vorhandensein von Eisen, wie die nachherigen Versuche darthun werden, keinen nachtheiligen Einfluss auf den Erfolg. — Aus zwei Bunsen'schen Kohlenelementen, welche schon oft in Säulen gebraucht worden waren, wurden zwei vierkantige längliche Stücke herausgeschnitten. Sie waren 3½" lang, ½" breit und ½" dick. Sie wurden mehrmals mit Salpeter-Salzsäure ausgekocht, um das Eisen auszuziehen. Diese Auskochungen waren jedoch nicht so weit fortgesetzt worden, dass man hätte annehmen können, sie wären ganz eisenfrei gewesen. Gehörig ausgewaschen und getrocknet wurde das eine in eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd, das andere in Jodkaliumstärke gesteckt. — Nachdem sie nun 18 Stunden lang damit in Berührung gestanden hatten, war keine Reaction an den Flüssigkeiten wahrzunehmen. — Indessen muss ich hier einen bemerkenswerthen Umstand erwähnen. Die Jodkaliumstärke, in welcher das Kohlenstück sich befand, war in dieser Zeit gelatinirt. Als nun das Kohlenstück herausgezogen wurde, waren die Wände, welche mit dem Kohlenstück in Berührung gewesen waren, violett gefärbt. Diess kann nur daher kommen, dass die Kohle die Eigenschaft besitzt, an ihrer Oberfläche in der Luft den gewöhnlichen Sauerstoff zu ozonisiren. Eine Thatsache, welche ich mit folgenden Beobachtungen Schönbein's zusammenbringe. Derselbe fand, dass die edlen Metalle, wie Quecksilber, Silber, Gold, Platin, Guajaktinctur bläuen, d. i. eine Eigenschaft zeigen, welche ozonisirten Körpern zukommt. Hingegen fand er, dass leicht oxydirbare Metalle, wie Zink, Zinn, Blei die von Bleihyperoxyd blaugefärbte Guajaktinctur wieder entbläuen. Diese geringe Reaction der Kohle auf Jodkaliumstärke steht jedoch in gar keinem Verhältniss zu der, welche weiter unten beschrieben werden wird.

Fig. II.



Zu den Versuchen mit Kohlenstücken bediene ich mich eines Apparates, der hier abgebildet ist, Fig. II.

Digitized by Google

In einem Becherglas befinden sich die zwei erwähnten Kohlenstücke. Sie sind an ihren oberen Enden mit Platindrähten *a* und *b* umwickelt. Die freien Enden derselben tauchen in die Quecksilberständer *d* und *e*, in welche die Leitungsdrähte der Säule, welche die Elektroden bilden, eingefügt sind. Zwischen den beiden Kohlenstücken befindet sich eine Glasscheibe *c*, welche dazu dient, die Berührung derselben zu verhindern. Neben dem Apparat sind noch zwei cylindrische Gläser aufgestellt, wovon das eine eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd, das andere Jodkaliumstärke in flüssigem Zustande enthält. — Nachdem die Kohlenstücke gehörig ausgewaschen und getrocknet worden sind, werden sie in die elektrolytische Flüssigkeit getaucht und es wird dann die Säule geschlossen. — Da ich gefunden hatte, dass die Erwärmung der elektrolytischen Flüssigkeit günstig ist für die Ausscheidung des Ozon-Wasserstoffs, so habe ich bei dem ersten Versuch eine frische Mischung von Vitriolöl und Wasser in dem Verhältniss von 1 : 6 in die Gläschen gegossen und sie bei der Temperatur von 35° R., welche sie angenommen hatte, der Elektrolyse unterworfen. — Ich fand jetzt wieder, was ich schon früher beobachtet hatte, dass sich zuerst an der positiven Elektrode Sauerstoffgas entwickelte, und dass erst später die Entwickelung von Wasserstoffgas an der negativen auftrat. Nachdem letztere Entwickelung eingetreten war, wurde noch zwei Minuten gewartet, dann die Kohlenstücke herausgenommen, das positive in Jodkaliumstärke und das negative in die Silberauflösung gebracht. Sehr bald umlegte sich letzteres mit ausgeschiedenen Silber. Die Ausscheidung des Silbers nahm so zu, dass bis zum andern Tage das Gläschen mit ausgeschiedenem Silber erfüllt war. — Nach der ermittelten Thatsache, dass das Auftreten des Ozon-Sauerstoffs durch Erniedrigung der Temperatur begünstigt wird, war es mir wahrscheinlich, dass die schwache Reaction der positiven Kohle auf Jodkaliumstärke von der erhöhten Temperatur herrühre. — Ich wiederholte daher obigen Versuch, nur mit dem Unterschied, dass die Mischung, welche der Elektrolyse unterworfen wurde, eine Temperatur von 15° R. hatte. — Der Erfolg

Digitized by Google

entsprach vollkommen dieser Auffassung. Die Reaction auf Jodkaliumstärke trat viel früher ein, und nach 18 Stunden war sie so hervorgetreten, dass die violette Färbung bis an die Wände des Glases ging.

Bei diesem Versuche dürfte folgender Umstand nicht aus den Augen gelassen werden. Wäre es nicht möglich, dass die beiden Kohlenstücke, durch welche der elektrische Strom hindurchgeht, eine elektrische Ladung annähmen, welche stark genug wäre, um diese Reactionen auf Silbersalz und Jodkaliumstärke hervorzubringen? — Um hierüber zu entscheiden, wurde die oft erwähnte elektrolytische Flüssigkeit angewendet und durch den Strom zersetzt. Es wurde mit der Zersetzung so lange fortgefahren, bis sich an den beiden Elektroden Gas entwickelt hatte. Hierauf wurde die leitende Verbindung mit der Säule aufgehoben und die beiden Quecksilberständer durch einen Kupferdraht leitend mit einander verbunden. Nachdem diese leitende Verbindung 5 Minuten gedauert hatte, wurde sie unterbrochen und die negative Kohle in die Silberlösung, die positive in Jodkaliumstärke gebracht. In beiden fanden die bekannten Reactionen statt, gerade so, als wenn sie nicht leitend mit einander verbunden gewesen wären. Hätten die Stücke elektrische Ladungen gehabt, so hätten diese durch den Leitungsdraht entladen sein müssen. — Die Wirkungen konnten daher nur von dem in den Poren aufgenommenen Gase herrühren.

Noch ein Umstand muss bei diesen Versuchen in Obacht genommen werden. Ich habe bereits in meinen Aufsätzen über diesen Gegenstand angeführt, dass nur dann Ozon-Wasserstoffgas erhalten werden kann, wenn eine frisch bereitete Mischung von Wasser und Vitriolöl angewendet wird, dass hingegen diese Art von Wasserstoffgas nicht erhalten wird, wenn Wasser mit englischer Schwefelsäure hierzu gebraucht wird. Es wurde daher eine Mischung von Wasser mit letzterer Säure angewendet und der Elektrolyse ausgesetzt. Die Kohlenstücke, welche als Elektroden gedient haben, zeigten jedoch jetzt dieselbe Reaction wie früher. Die Wirkung ist daher nicht durch das Vorhandensein von Ozon-Wasserstoff bedingt.

Digitized by Google

Die Thatsache, dass sich das Wasserstoffgas später an den Kohlenelektroden entwickelt, als das Sauerstoffgas, ist ein ganz bemerkenswerther Umstand. Da aus der oben angeführten Thatsache erhellt, dass die Kohle den gewöhnlichen Sauerstoff zu ozonisiren vermag, so ist begreiflich, dass ein Theil des sich entwickelnden Wasserstoffgases verwendet werden muss, um sich mit diesem in der Kohle befindlichen Sauerstoff zu verbinden, und es muss, um so viel als hierzu Zeit nothwendig ist, die Entwickelung des Wasserstoffgases später eintreten. Ich zweifle jedoch, dass diess die alleinige Ursache ist.

Vor mehreren Jahren habe ich eine Reihe von Versuchen angestellt über die Mengen von Gasen, welche bei gleichem Druck durch enge Röhren ausströmen. (Dies. Journ. XVIII, 493 und Osann's neue Beiträge zur Chem. u. Phys., erster Beitrag, p. 51.) Die Ergebnisse waren, dass in gleichen Zeiten folgende Mengen durchströmten:

Wasserstoffgas	10,00
Sauerstoffgas	3,61
Kohlensaures Gas	3,70
Oelbildendes Gas	3,84
Salpetergas	3,90
Stickgas	4,20
Schwefelwasserstoffgas	4,30

Es geht hieraus hervor, dass das Wasserstoffgas ein viel grösseres Ausströmungsvermögen besitzt, als andere Gase. Begreiflicher Weise kann diess herrühren eines Theils aus einem grösseren Vermögen, sich nach allen Richtungen hin auszubreiten (Expansibilität) oder auch daher, dass die Atome des Wasserstoffgases viel kleiner sind, als die der übrigen Gase und ihm daher bei dem Durchgang durch enge Röhren weniger Widerstand entgegensetzen. Nach der einen wie nach der anderen Ansicht begreift es sich, dass die Atome des Wasserstoffgases tiefer in die Poren der Kohle eindringen werden, als die des Sauerstoffgases, ein Umstand, aus welchem sich auch auf eine grössere chemische Wirksamkeit schliessen lässt.

Ich will hier noch eine andere Thatsache anreihen, welche einigermaassen mit dem Angeführten in Verbindung

Digitized by Google

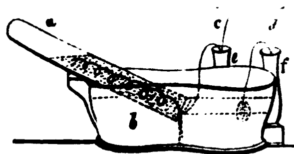
steht. Es ist bekannt, dass amalgamirtes Zink in der Spannungsreihe an dem positiven Ende noch über dem gewöhnlichen Zink steht. Um auszumitteln, was die Ursache hiervon sei, habe ich folgenden Versuch angestellt.

In einem cylindrischen Gläschen, angefüllt mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kali in Wasser, wurden drei Zinkstängelchen so eingetaucht, dass sie ein gleichseitiges Dreieck bildeten. Sie waren nämlich in dieser Entfernung durch eine runde Scheibe von Pappe, welche den Deckel des Glases bildete, gesteckt. Eines dieser Stängelchen war amalgamirt. Diese drei Stängelchen wurden nun auf folgende Weise mit einer kleinen Grove'schen Säule verbunden. Das amalgamirte Stängelchen und das daneben befindliche wurden leitend mit einander verbunden und zur negativen Elektrode gemacht, das danebenstehende zur positiven. Die Einrichtung war so getroffen, dass durch einen Draht, der in ein Quecksilbernäpfchen tauchte, die Säule geschlossen werden konnte. Als diess geschah, entwickelte sich im ersten Augenblick der Schliessung kein Gas an dem amalgamirten Stängelchen, während ein starker Gasstrom sich sogleich an dem nicht amalgamirten zeigte. Bald darauf entwickelte sich jedoch auch an dem amalgamirten Stängelchen Gas, aber in bei Weitem kleineren Gasbläschen, als an dem nichtamalgamirten. Da nun offenbar der Wasserstoff an beiden zugleich auftritt, so dürfte es keine ganz zu verwerfende Hypothese sein, dass er in einen Zustand der Amalgamation mit dem Quecksilber träte, und dass dann erst die Gasentwickelung beginnt, wenn mehr Wasserstoffgas ausgeschieden wird, als die in Amalgamation getretene Quecksilbermenge aufzunehmen im Stande ist. — Begreiflicher Weise muss dieser Zustand der Amalgamation des Wasserstoffs überall stattfinden, wo verdünnte Säuren auf amalgamirtes Zink einwirken. Und da wir Grund haben anzunehmen, dass der Wasserstoff der elektropositivste Körper ist, so würde die stärkere Wirkung des amalgamirten Zinks, unter den vorhandenen Umständen, wo der gasförmige Zustand der elektropositiven Wirkung nicht entgegen ist, eine genügende Erklärung finden.

Digitized by Google

d) Man kann auch noch auf folgende Weise eine in die Augen fallende Reaction des Ozon-Wasserstoffs hervorbringen. Der Versuch ist mit dem Apparat angestellt, der hier abgebildet ist Fig. III. Indem man den Draht *d* zur positiven, den Draht *c* zur negativen Elektrode macht, kann man in der Glasröhre *a* das Ozon-Wasserstoffgas ansammeln. Ist die Röhre damit angefüllt, so zieht man den Platindraht heraus, bringt ein kleines Kasserolchen von Porcellan unter die Oeffnung, hebt beide zusammen heraus und bringt beides in eine Wanne gefüllt mit destillirtem Wasser, auf deren Boden ein Gläschen steht, in welches nach Wegnahme des Kasserolchens die Glasröhre gesteckt wird. Vorher bewegt man die Röhre in Wasser etwas hin und her, um die an derselben haftende verdünnte Schwefelsäure möglichst zu entfernen. Man hebt jetzt das Gläschen mit der darin stehenden Röhre heraus, zieht mit einem Mundsauger die Flüssigkeit aus dem Gläschen bis auf ein Geringes heraus und giesst nun eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd hinein. — Nach Verlauf von ungefähr 10 Minuten wird man einen deutlichen Silberspiegel auf der Oberfläche der Flüssigkeit wahrnehmen.

Fig. III.



Ich will hier noch eine andere Thatsache erwähnen. Füllt man die Röhre ganz mit Ozon-Wasserstoffgas, hebt sie dann heraus und prüft das Gas mit dem Geruchsorgan, so findet man, dass es einen erstickenden Geruch hat. — Der Ausdruck Ozon-Wasserstoff hat daher dieselbe Berechtigung, wie der des Ozon-Sauerstoffs, dessen ich mich bediene, weil diese Art von Sauerstoff sich auch von dem anderen durch seinen Geruch auszeichnet. Ich halte diese Benennung für besser, als die: „Ozon", weil dem Gegenstand hierdurch eine grössere Bestimmtheit gegeben wird. — Bei einer Unterredung, welche ich vor 4 Jahren mit Alexander v. Humboldt hatte, sprach er sich sehr günstig

Digitized by Google

aus dem angeführten Grunde für den Ausdruck Ozon-Sauerstoff aus.

2) Einige Bemerkungen über den Aufsatz des Hrn. Soret über Ozon.

(Dies. Journ. XC, 216.)

Das, was mich am meisten bei Lesung dieses Aufsatzes interessirt hat, ist die Widerlegung der Ansicht von Baumert, nach welcher das Ozon HO_3 sein soll und die Uebereinstimmung der quantitativen Bestimmung des Ozon-Sauerstoffs in dem elektrolytisch ausgeschiedenen Sauerstoffgas mit den von mir erhaltenen Ergebnissen.

Bekantlich war Baumert bei seiner Untersuchung über diesen Gegenstand zu dem Resultat gelangt, dass das Ozon eine höhere Oxydationsstufe des Wasserstoffs sei, nämlich HO_3. Ich habe mich schon früher gegen diese Ansicht ausgesprochen.

Nach den von Schönbein gemachten Beobachtungen wird Ozon-Sauerstoffgas durch blosse Erwärmung in gewöhnliches verwandelt. Baumert fand nun, dass sich hierbei Wasser abscheidet, und dass die ausgeschiedene Menge Wasser so viel beträgt, dass man, wenn man dasselbe, als durch die Wirkung der Wärme, aus den Elementen gebildetes Wasser, betrachtet, das Ozon als HO_3 zu betrachten habe. — Ich habe nun am angegebenen Orte bemerkt, dass ein Körper, welcher eine so grosse chemische Verwandtschaft hat, dass er Chlorkalium zersetzen kann, auch eine beträchtliche zum Wasser haben müsse, und dass ich es für wahrscheinlicher halte, dass das ausgeschiedene Wasser Hydratwasser sei.

Nach den Versuchen von Soret soll es von durch Diffusion in das Sauerstoffgas gelangtem Wasserstoffgas herrühren. — Wer sich selbst mit Darstellung des Wasserstoffhyperoxyds beschäftigt hat, der weiss, was es für Schwierigkeiten hat, dem ersten Atom Wasserstoff im Wasser das zweite Atom Sauerstoff hinzuzufügen und wie wenig innig dieser Sauerstoff gebunden ist. — Ich halte es für ganz unwahrscheinlich, dass HO_3 existiren kann.

Digitized by Google

Das Verhältniss des Ozon-Sauerstoffs zu dem übrigen in dem elektrolytisch ausgeschiedenen Sauerstoffgas fand Soret bei einer Temperatur von 5—6 Graden, wie 1 : 100. Es stimmt diess Ergebniss mit den früher von mir erhaltenen gut überein. Ich hatte mich zur Absorption des Ozon-Sauerstoffs einer Auflösung von Bleioxyd in Natronlauge bedient. Aus fünf übereinstimmenden Versuchen, welche bei Temperaturen zwischen 15—19° R. angestellt wurden, erhielt ich 1,19, 1,05, 0,82, 0,97 und 1,02 p.C. Ozon-Sauerstoff, in dem elektrolytisch ausgeschiedenen Sauerstoffgas, diess giebt im Mittel 1,01 p.C. Ozon-Sauerstoff. — Das Nähere hierüber ist nachzulesen in meinem Aufsatz: „über Ozon-Wasserstoff und Sauerstoff".

3) Ueber eine Ozon-Wasserstoff haltende Flüssigkeit.

Es wurde aus einer frisch dargestellten Mischung von rauchendem Vitriolöl und Wasser in dem angegebenen Verhältniss mittelst des Apparates (Fig. II) Ozon-Wasserstoffgas dargestellt. Die anfängliche Temperatur der Mischung war 35°. Der Apparat war auf ein Eisenschälchen mit Sand gefüllt gestellt; hierdurch konnte die Flüssigkeit von unten erwärmt werden. Es geschah dieses, um die Flüssigkeit möglichst bei obiger Temperatur zu erhalten. Nach Verlauf von einer halben Stunde, während das Ozon-Wasserstoffgas sich fortwährend am Platinstreifen entwickelt hatte, wurde der Versuch unterbrochen und mit der Flüssigkeit folgende Prüfungen vorgenommen. Dieselbe zu einer Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd gegossen, bräunte dieselbe. Weingeistige Guajaklösung durch PbO_2 gebläut, wurde auf der Stelle entbläut.

Digitized by Google

VI.

Ueber das Verhalten des Kobaltsesquioxyds zu neutralem schwefligsauren Ammoniak, Kali und Natron.

Von

Geuther. *)

Das Ammoniak steht zu den basischen Metalloxyden in demselben Verhältniss, wie die Wasserstoffsäuren zu den Sauerstoffsäuren, und mit dem nämlichen Rechte, mit dem man erstere von letzteren unterscheidet als zwei neben einander herlaufende Reihen, ihren chemischen Eigenschaften nach ähnlicher, aber ihrer Constitution nach verschiedener Körper, mit dem nämlichen Rechte muss man das Ammoniak, gewisse Kohlenwasserstoffe etc. den basischen Metalloxyden gegenüberstellen und sie als *Wasserstoffbasen* von den letzteren als den Sauerstoffbasen unterscheiden. Thut man diess, so lässt sich folgende Regel aufstellen: Basen und Säuren *gleichen* Namens können sich *direct* zu Salzen vereinigen (*Sauerstoffsalze:* BaO, SO_3; *Wasserstoffsalze:* H_3N, HCl), Basen und Säuren verschiedenen Namens dagegen nicht; nur wenn entweder eine Umsetzung und Abscheidung von Wasser (*Haloidsalze:* $PbO + HCl = PbCl + HO$), oder aber eine Aufnahme von Wasser stattfindet (*Hydeonsalze***): Cr_2O_3, H_3O_3, H_3Cl_3, d. h. grünes Chromchlorid; H_3N, HO, SO_3), kann diess geschehen.

Für die Wasserstoffbasen lässt sich ferner die Idee der mehrsäurigen Basen so gut vermuthen, wie für die Sauerstoffbasen; es giebt *ein*säurige (H_3N, C_4H_4 etc.), *zwei*säurige (C_4H_2 in Glykolalkohol), *drei*säurige (C_6H_2 im Glycerin) und vielleicht noch *mehr*säurige. Jede dieser Basen giebt zu so viel Reihen durch die Natur der Base bedingten Salzen Veranlassung, als wie viele Basicitäten sie enthält,

*) Aus d. Archiv d. Pharm. Bd. 166. Vergl. Künzel's Abhandlung dies. Journ. LXXII, 209.

**) Von ὕδωρ, Wasser, und δέω, bedürfen.

Digitized by Google

da eine nach der anderen davon durch Säuren neutralisirt sein kann.

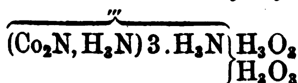
Als Verbindungen *dreisäuriger Wasserstoffbasen* lassen sich die Roseo-, (Purpureo-), Xantho- und Luteokobaltsalze auffassen. In den Roseo-, Purpureo- und Xanthosalzen ist eine und die nämliche Basis enthalten:



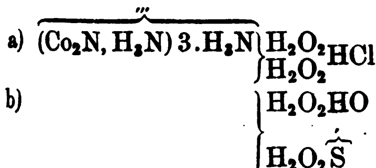
Die Roseosalze sind die dreisäurigen oder neutralen Salze, die Purpureosalze die zweisäurigen und die Xanthosalze ebenfalls dreisäurige, in denen aber eine Basicität stets durch salpetrige Säure (NO_3) neutralisirt ist. Von der einsäurigen Reihe ist bis jetzt kein Salz bekannt. Die Luteokobaltsalze dagegen enthalten eine um 1 Mgt. Ammoniak reichere Basis:



I. Roseokobaltoxydhydrat:

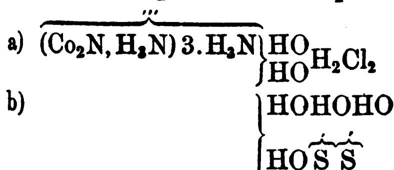


*Ein*säurige Reihe: (unbekannt)



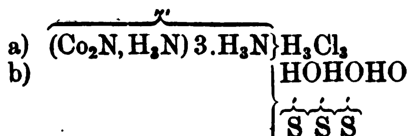
$\overset{\prime}{\widehat{S}}$ = *Einer* Säurebasicität einer wasserfreien Sauerstoffsäure.

*Zwei*säurige Reihe: (Purpureosalze)



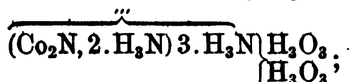
*Drei*säurige Reihe: (Roseosalze)

Digitized by Google



Ist von den drei $\widehat{S}$ die *eine* gleich (NO_3), so hat man die *Xantho*salze.

II. Luteokobaltoxydhydrat:

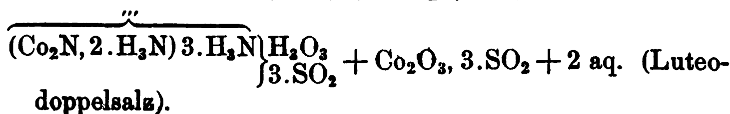


Salze, den vorigen entsprechend.

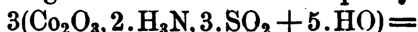
Wenn man nun so die Mannigfaltigkeit der Roseo-, Purpureo-, Xantho- und Luteokobaltverbindungen auf Salze zweier dreisäuriger Wasserstoffbasen zurückführen kann, so bleiben doch noch einige Verbindungen übrig, welche mit jenen in naher Beziehung stehen, und die scheinbar eine solche Zurückführung auf die beiden Basen nicht erlauben; es sind die von Künzel*) durch die Einwirkung von schwefliger Säure und Ammoniak auf Purpureochlorid erhaltenen Verbindungen. Bei näherer Prüfung zeigt sich indess eine Möglichkeit, dann nämlich, wenn sie schwefligsaure resp. unterschwefelsaure Doppelsalze von Roseo- oder Luteobasis mit *Kobaltoxyd* sind:

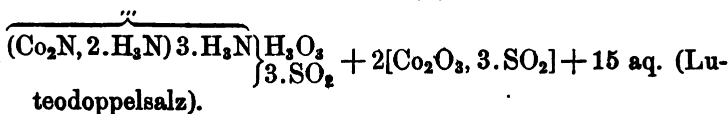
1) Schwefligsaures Triaminkobaltsesquioxyd:





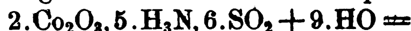
2) Schwefligsaures Biaminkobaltsesquioxyd:



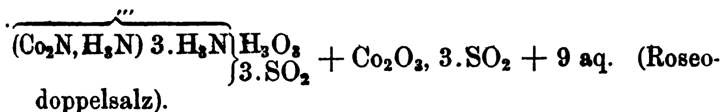


*) Dies. Journ. LXXII, 209.

3) Schwefligsaures Pentaminkobaltsesquioxyd:



$$2.Co_2O_3, 5.H_3N, 6.SO_2 + 9.HO =$$

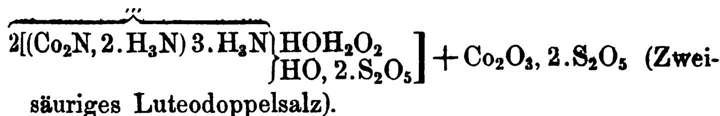


$$\overbrace{(Co_2N, H_3N)\,3.H_3N}^{\prime\prime\prime}\left\}\begin{matrix}H_3O_3\\3.SO_2\end{matrix}\right. + Co_2O_3, 3.SO_2 + 9\ aq.$$ (Roseodoppelsalz).

4) Unterschwefelsaures Tetraminkobaltsesquioxyd:



$$3(Co_2O_3, 4.H_3N, 2.S_2O_5)\,[+ 2.HO]\,^{*)} =$$



$$2\left[\overbrace{(Co_2N, 2.H_3N)\,3.H_3N}^{\prime\prime\prime}\left\}\begin{matrix}HOH_2O_2\\HO, 2.S_2O_5\end{matrix}\right.\right] + Co_2O_3, 2.S_2O_5$$ (Zweisäuriges Luteodoppelsalz).

Aber, entsteht die Frage, wenn eine solche Auffassung auch möglich ist, ist sie denn auch wahrscheinlich? Man weiss, dass das Kobaltoxyd eine äusserst schwache, leicht zersetzbare Basis ist, dass es in Berührung mit Säuren leicht unter *Sauerstoffentwickelung* in Oxydul übergeht, dass vor Allem die schweflige Säure diese Veränderung bewirkt: kann man annehmen, dass wenn die Möglichkeit einer Doppelsalzbildung vorliegt, diese leichte Zersetzbarkeit des Kobaltoxydes in eine *grosse Beständigkeit*, selbst *reducirenden Säuren*, wie der schwefligen Säure, gegenüber, verwandelt werde? Die Existenz eines analogen Salzes, des *salpetrigsauren* Kobaltoxyd-Kalis spricht freilich entschieden dafür. Auch die folgenden Untersuchungen, welche Herr Stud. Birnbaum auf meine Veranlassung ausgeführt hat, zeigen die Existenz von schwefligsauren Kobaltoxyd-Doppelsalzen und machen ausserdem die oben ausgeführte Deutung der Künzel'schen Salze äusserst wahrscheinlich.

---

*) Künzel giebt dem Salz die Formel ohne 2 Wasser, das kann aber nicht sein, da es sich sonst gar nicht den anderen Salzen analog zusammengesetzt zeigen würde. Die Aufnahme der 2.HO in die Formel verändert die Uebereinstimmung der gefundenen mit den berechneten Werthen nicht:

	Berechnet.	Gefunden. (Künzel.)
Co_6	= 19,6	18,8
$12.H_3N$	= 22,6	22,9
S_{12}	= 21,3	21,5
O_{39}	= 34,5	—
$2.HO$	= 2,0	—
	100,0	

Digitized by Google

Zunächst wurde die Darstellung von schwefligsauren Ammoniak-Kobaltoxydsalzen versucht. Auf die gewöhnliche Weise bereitetes Kobaltoxydhydrat wurde noch feucht in eine concentrirte Lösung von schwefligsaurem Ammoniak, die weder nach schwefliger Säure noch nach Ammoniak roch, und eben alkalische Reaction zeigte, eingetragen. Das Kobaltoxyd beginnt alsdann, in der Kälte langsam, beim Erwärmen rasch, sich mit dunkelbrauner Farbe zu lösen und *Ammoniak zu entbinden.* Der Geruch des letzteren tritt immer deutlicher auf, die alkalische Reaction wird sehr stark. Je nach der Concentration der Lösung und der Menge des angewandten schwefligsauren Ammoniaks entstehen verschiedene Verbindungen. Ist die Lösung sehr gesättigt, so findet nach einiger Zeit die Abscheidung eines röthlichgelben Pulvers (A) aus der dunkelrothbraunen Lösung (B) statt. Das Pulver A ist nicht unverändert in Wasser löslich; wenn es abfiltrirt und dann mit Wasser ausgewaschen wird, so löst es sich auf und aus dieser Lösung scheiden sich kleine gelbbraune Krystalle neben einem helleren gelben krystallinischen Pulver ab. Die Analyse hat ergeben, dass beide gleich zusammengesetzt, dass sie mit dem *schwefligsauren Pentaminkobaltsesquioxyd* Künzel's identisch sind.

Aus der braunen Mutterlauge B schieden sich beim Stehen einmal dunkel-olivenbraune blättrige Krystalle ab, die sich aber beim Aufbewahren sowohl, als bei der Behandlung mit Wasser zersetzten in eine braune Lösung und ein gelbes Pulver, das von Natronlauge in der Kälte *nicht* verändert wurde, dessen Zusammensetzung jedoch den Resultaten der Analyse zufolge keiner einfachen Formel entsprach; andere Male wurden aus der Mutterlauge B Krystalle, von den früheren durch dunklere Farbe und andere Form unterschieden, erhalten, die sich ebenfalls beim Aufbewahren veränderten und mit Wasser gekocht gleichfalls ein gelbes, sehr deutlich krystallinisches Pulver lieferten, das auch *erst beim Kochen* mit Natronlauge schwarzes Kobaltoxyd abschied. Eigenschaften und analytische Resultate zeigten, dass es identisch ist mit der von Künzel

Digitized by Google

als *schwefligsaures Triaminkobaltsesquioxyd* bezeichneten Verbindung.

Diese Versuche zeigen, dass das Kobaltoxydhydrat aus dem schwefligsauren Ammoniak das *Ammoniak auszutreiben* im Stande ist, dass bei dieser Einwirkung aber wenigstens die beständigeren und analysirbaren Endproducte nicht einfache Kobaltoxyd-Ammoniak-Doppelsalze sind, sondern dass sie Kobaltaminbasen enthalten. Diese directe Entstehung der Künzel'schen Salze aus Kobaltoxydhydrat ist von grosser Bedeutung für die Frage, ob sie Kobaltoxyd-Doppelsalze sind oder nicht, sie wird entschieden zu Gunsten dieser Ansicht sprechen, wenn die Existenz wirklicher schwefligsaurer Kobaltoxyd-Doppelsalze dargethan wird.

Dasselbe geschieht nun leicht, wenn man sich des schwefligsauren *Kalis* oder *Natrons* anstatt des Ammoniaks bedient. Fügt man zu völlig neutral reagirendem schwefligsauren Kali oder Natron, Kobaltoxydhydrat, so tritt, in der Kälte langsam, rasch beim Erwärmen, eine Veränderung des Oxyds ein. Dasselbe verwandelt sich, indem die Flüssigkeit *immer stärkere alkalische Reaction* annimmt, in einen gelbröthlichen, in Wasser unlöslichen, in der Kälte von Natronlauge unverändert bleibenden, beim Kochen damit aber sogleich schwarzes Oxyd bildenden Körper, der mit stärkeren Säuren schweflige Säure entwickelt und Kali resp. Natron enthält, also ein wahres *schwefligsaures Kobaltoxyd-Kali* (*Natron*) ist. Gewiss höchst überraschend ist hierbei die Thatsache, dass *das Kobaltoxydhydrat das Kali und Natron aus ihrer Verbindung mit schwefliger Säure frei zu machen im Stande ist.*

Die Zusammensetzung dieser Doppelsalze soll in einer späteren Mittheilung folgen. Dieselben entstehen also auf ganz analoge Weise und unter den Erscheinungen, wie es von den Künzel'schen Salzen oben gezeigt ist. Der Möglichkeit und Richtigkeit der für letztere ausgeführten Deutung stets also nichts mehr im Wege.

Zum Schluss sei noch erwähnt, dass das Kobaltoxydhydrat das ganz neutrale salpetrigsaure Kali (von schwach alkalischer Reaction) nicht zu verändern im Stande ist,

Digitized by Google

dass, sowie aber durch nur einen Tropfen einer Säure eine geringe Menge salpetrige Säure in Freiheit gesetzt wird, augenblicklich die Bildung des gelben Doppelsalzes beginnt.

VII.

Spectral-analytische Untersuchung einiger Niederländischer Wässer.

Von

Dr. H. C. Dibbits in Utrecht.

I. Die Reagentien.

Im Folgenden theile ich einige spectral-analytische Untersuchungen mit über das Vorkommen von Lithium, Strontium und Baryum in einigen in den Niederlanden vorkommenden Brunnen- und Flusswässern. Das Resultat dieser Untersuchungen ist, wie ich hier im Voraus bemerken will, dass die untersuchten Wässer sämmtlich Lithium und Strontium enthalten, Baryum aber in beinahe allen fehlt.

Es versteht sich, dass man bei derartigen spectral-analytischen Untersuchungen, wo es darauf ankommt, nur in äusserst kleiner Menge vorkommende Stoffe nachzuweisen, zunächst darauf zu sehen hat, dass die angewandten Reagentien auch im spectral-analytischen Sinne rein sind. Die Nothwendigkeit einer vorhergehenden Prüfung der sonst für rein gehaltenen Reagentien wird aus den folgenden Beispielen erhellen.

Wenn man 50 bis 100 C.C. destillirtes, in einem gläsernen Gefässe aufgefangenes Wasser in einer Platinschale zur Trockniss eingedampft und den fast unsichtbaren Rest im Spectralapparate untersucht, findet man darin immer Kali und Natron und meistens auch Kalk, wahrscheinlich wohl in Folge eines geringen Angriffs des Glases durch

Digitized by Google

das Wasser So fand ich auch Kali und Natron, mit oder ohne Kalk, in fast allen von mir untersuchten Reagentien, obwohl sie im gewöhnlichen Sinne für sehr rein zu halten waren. Die Gegenwart dieser äusserst kleinen, nur durch Spectralanalyse nachweisbaren Spuren von Kali, Natron und Kalk schadet aber in den meisten Fällen nicht, da der Fall, dass man die kleinsten Mengen dieser Stoffe durch Spectralanalyse nachweisen will, nur selten vorkommt. Aber sehr oft findet man in sonst für rein gehaltenen Reagentien auch Lithion. So fand ich einmal nebst Kali und Natron auch Lithion in *destillirter* Schwefelsäure, sodann einmal Lithion in *sublimirtem* kohlensauren Ammoniak, einmal in Ammoniakflüssigkeit und endlich öfters in Filtrirpapier. Unter sieben Sorten Filtrirpapier von verschiedener Herkunft gab es nur zwei, in deren Asche kein Lithion aufgefunden ward; die fünf anderen enthielten alle Lithion. Ich fand diesen Körper sowohl in schwedischem als in dem zum gewöhnlichen chemischen Gebrauche dienenden Filtrirpapier; von drei schwedischen Mustern war nur eines, von vier gewöhnlichen weissen Mustern war ebenso nur eines frei von Lithion.

Diese wenigen Beispiele mögen die Nothwendigkeit einer vorläufigen Prüfung der Reagentien bei spectral-analytischen Untersuchungen darthun.

Die hier folgenden Untersuchungen sind nun angestellt mit Reagentien, welche vollkommen frei waren von Lithion, Strontian und Baryt. Die dargestellten Reagentien sind: destillirtes Wasser, Salzsäure, Lösungen von kaustischem und von kohlensaurem Ammoniak, Alkohol und destillirte Schwefelsäure. Um sie zu prüfen, wurde von jeder Flüssigkeit 50—100 C.C. in einer reinen Platinschale abgedampft, der Rest mit Salzsäure befeuchtet und im Spectralapparate untersucht. Jede neue Flasche destillirtes Wasser wurde auf diese Weise von Neuem geprüft. — Von einigen Bogen Filtrirpapier wurden hier und da kleine Stückchen, zusammen von 200—400 Quadr.-Centim. Oberfläche, herausgenommen, diese wurden in einem Platintiegel verbrannt und die Asche mit Salzsäure befeuchtet und im Spectralapparat geprüft.

Digitized by Google

Noch ein Paar Bemerkungen über die angewandten Apparate. So viel möglich wurden Platingefässe gebraucht: Platinschalen und Platintiegel. Um diese zu reinigen, was nach jedem Gebrauch geschah, wurden sie mit Sand gescheuert, mit Regenwasser ausgewaschen, mit starker Salzsäure ausgekocht, mit Regenwasser ausgewaschen, mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, wieder sehr lange mit Regenwasser ausgewaschen und zuletzt zwei Mal mit dem Li-, Sr- und Ba-freien destillirten Wasser.

Die Verdampfung der Wässer geschah nicht in Platin, sondern in Porcellanschalen. Ich wählte diese letzteren, weil ich sie grösser bekommen konnte, und die Verdampfung schneller vor sich ging. Ich gebrauchte vier Porcellanschalen, jede mit einer Oberfläche von ungefähr 200 Quadr.-Centim. Diese Schalen wurden vorher geprüft, indem ich sie 1 bis 2 Stunden mit Salzsäure auskochte; die Säure wurde dann eingedampft bis auf ein sehr kleines Volumen und dieses untersucht. Ich fand darin aber nur Kali, Natron und Kalk und weiter Nichts. — Die nach jedem Gebrauche wiederholte Reinigung dieser Porcellanschalen, sowie auch aller anderen angewandten gläsernen Geräthe geschah auf ähnliche Weise wie die Reinigung der Platingefässe, nur wurde das Porcellan und das Glas nicht mit Sand gescheuert.

Die zu diesen Untersuchungen benutzten Platindrähte, welche dazu dienten, die Stoffe in der Flamme zu erhitzen, wurden mit der grössten Sorgfalt gereinigt. Schon einmal gebrauchte Platindrähte anzuwenden, ist ganz unthunlich, wie auch Simmler*) bemerkt hat, da Kalk, Strontian und Baryt, wenn sie einmal mit dem Platin in der Flamme einer grossen Hitze ausgesetzt gewesen sind, sich von diesem nicht mehr trennen lassen, selbst nicht durch wiederholtes Kochen mit starker Salzsäure. Es ist daher durchaus zu empfehlen für jedes zu suchende Object einen neuen Platindraht zu nehmen, wie ich es im Folgenden auch immer gethan. Neuer Platindraht wurde in Stücken von ½ Decimeter Länge zerschnitten; ungefähr achtzig dieser

*) Pogg. Ann. CXV, 244.

Digitized by Google

Stücken wurden erst in starker dann in verdünnter Salpetersäure, in starker und in verdünnter Salzsäure ausgekocht jedes Mal abgewechselt durch Abspülen mit Wasser; zuletzt wurden sie mit einer grossen Menge destillirten Wassers abgespült und ohne sie mit der Hand zu berühren in der Flamme getrocknet, ausgeglüht und in Glas eingeschmolzen. Unmittelbar vor dem Gebrauche wurde jeder Platindraht noch mit reiner Salzsäure befeuchtet und im Spectralapparat geprüft.

Der benutzte Spectralapparat war einer der von Steinheil in München verfertigten, wie er in diesem Journal, LXXXV, 74 (Pogg. Ann. CXIII, 374) beschrieben ist. Den Bunsen'schen Gasbrenner hatte ich mit einem Röhrchen von Platin versehen, so dass das Gas aus Platin brannte.

II. Die Methode.

Ich habe schon gesagt, dass in allen den untersuchten Wässern Lithion und Strontian gefunden wurde. Fast nie aber finden diese Stoffe sich in einem gewöhnlichen Brunnenwasser in solcher Menge, dass sie sich unmittelbar mit dem Spectralapparat nachweisen lassen, und man bedarf daher einer vorläufigen Arbeit, um diese Stoffe, wenn sie zugegen sind, zu concentriren. Die angewandte Methode war folgende:

Das Wasser wurde in einer Porcellanschale, erst über der freien Gasflamme, zuletzt im Wasserbade, zur Trockne eingedampft. Der feste Rückstand wurde mit 5 bis 10 C.C. Alkohol (spec. Gew. = 0,825) einige Secunden in der Kälte behandelt, der Alkohol wurde dann abfiltrirt und das Filtrat in einer kleinen Platinschale bis zum Volumen *eines* Tropfens eingedampft und dieser im Spectralapparat geprüft. — Diese Behandlung diente dazu, das Lithion zu concentriren, da die meisten Lithionsalze in Alkohol leichter löslich sind als die entsprechenden Kali- und Natronsalze.

Der mit Alkohol behandelte Rückstand wurde mit verdünnter Salzsäure digerirt und die durch unaufgelösten schwefelsauren Kalk meistens trübe Flüssigkeit in ein Becherglas gegossen. Die Schale, worin die Verdampfung

Digitized by Google

des Wassers stattgefunden hatte, wurde noch mit ein wenig verdünnter Salzsäure nachgespült und diese Flüssigkeit in dasselbe Becherglas gegossen. Gewöhnlich fügte ich dazu auch den Rückstand des zur Trockne verdampften alkoholischen Extracts, in Wasser gelöst. Sodann wurde Ammoniak und kohlensaures Ammoniak zugesetzt und die Flüssigkeit erwärmt bis das Präcipitat sich krystallinisch absetzte; den folgenden Tag wurde abfiltrirt. Das Präcipitat wurde ein wenig mit ammoniakhaltendem Wasser ausgewaschen, getrocknet und sodann nach der von Engelbach*) angegebenen Methode behandelt.

Die Methode von Engelbach zur Auffindung kleiner Mengen kohlensauren Strontians und kohlensauren Baryts in vielem kohlensauren Kalk ist folgende. Das Gemenge der Carbonate wird eine kurze Zeit im bedeckten Platintiegel stark geglüht, und unmittelbar nachdem es abgekühlt ist, in ein wenig kochendes Wasser geschüttet; man lässt das Wasser noch einige Augenblicke kochen, filtrirt schnell ab und verdampft das Filtrat nach Hinzufügung einiger Tropfen Salzsäure. — Die Methode beruht darauf, dass kohlensaurer Strontian und kohlensaurer Baryt beim Glühen früher ihre Kohlensäure verlieren als kohlensaurer Kalk.

Dieser Methode habe ich mich bei allen Wässern bedient, und bei allen fand ich auf diese Weise Strontian. Die Quantität des Gemenges der Carbonate braucht nicht gross zu sein; oft wendete ich nur 0,2 oder 0,1 in einem Falle sogar nur 0,06 Grm. an und doch zeigte das Strontiumspectrum sich sehr deutlich. Nur hat man bei so kleiner Menge darauf zu sehen, dass man nicht zu lange glühe (weil sonst auch aller kohlensaurer Kalk kaustisch wird), und dass man mit *sehr wenig* Wasser auskoche. Gewöhnlich glühte ich 40—60 Secunden und kochte mit ungefähr 5 C.C. Wasser aus. Bei einem Versuche wurden gleiche Mengen der Carbonate desselben Brunnenwassers mit 5 und mit 30 C.C. Wasser ausgekocht: im ersteren Falle trat die Strontiumreaction im Spectrum viel deutlicher und intensiver auf als im zweiten.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXIII, 255.

Digitized by Google

Das mit Salzsäure angesäuerte Filtrat wurde in einer Platinschale bis zum Volumen eines Tropfens eingedampft und dieser im Spectralapparat geprüft. Ich sah dann immer erst die Linien Kα und Naα, bisweilen auch noch Liα; etwas später kommt ein intensives Calciumspectrum, und wenn dieses am hellsten ist, das Strontiumspectrum, das aber gewöhnlich nur einige Secunden sichtbar war, während das Spectrum des Calciums sehr lange anhielt. Bisweilen war das Strontiumspectrum vollständig; bisweilen sah ich nur die Linien Srβ, Srγ und Srδ, bisweilen auch nur Srδ allein. Die Linie Srα ist, wenn vieler Kalk zugegen ist, wenig geeignet zur Erkennung des Strontiums; Srδ ist dann das empfindlichste Kennzeichen. — Wenn das Spectrum sich abschwächt, so zeigt es sich von Neuem mit den Calcium- und Strontiumlinien in vollem Glanze, wenn man das Oehr des Platindrahtes mit einem Tropfen Salzsäure befeuchtet.

Baryt wurde auf diese Weise in keinem der untersuchten Brunnenwässer gefunden.

Das oben genannte eingedampfte alkoholische Extract zeigte im Spectralapparate immer die Linien Kα, Naα, Caα, Caβ und (mit zwei Ausnahmen) Liα. In einigen Fällen sah ich im alkoholischen Extracte auch Srδ.

Bei zwei Brunnenwässern (den Nummern 11 und 28 siehe unten) zeigte sich die Linie Liα auf diese Weise nicht. Es war aber möglich, dass die starke Natriumreaction hier, bei einer sehr kleinen Menge Lithion, die Reaction des letzteren verdeckte. Bei diesen beiden Wässern wurde daher die Lösung, woraus die alkalischen Erden durch kohlensaures Ammoniak ausgefällt waren, zur Trockne eingedampft und der Rückstand erst für sich (zur Entfernung der Ammoniaksalze) und sodann mit lithionfreier Schwefelsäure schwach geglüht. Die erhaltenen Sulfate der Alkalien wurden mit ein wenig lithionfreiem Alkohol ausgekocht, abfiltrirt, und das Filtrat nach Eindampfung im Spectralapparat geprüft. Bei beiden zeigte sich nebst Kα und Naα auch Liα.

Diese Methode, sehr kleine Mengen Lithion aufzufinden, welche auf der Löslichkeit des schwefelsauren Lithions und

Digitized by Google

der Unlöslichkeit des schwefelsauren Kalis und Natrons in Alkohol beruht, ist zuerst von Bunsen angegeben worden*).

Auf Rubidium und Cäsium habe ich nur ein einziges Wasser (das Rheinwasser) untersucht. Es wird davon unten die Rede sein.

Die Brunnenwässer waren von den Quellen in mit neuen Korken gut verschlossenen Flaschen oder Krügen abgesandt. Für die Reinigung dieser Flaschen und Krüge war grosse Sorgfalt angewandt; sie waren alle mit dem Wasser, womit sie gefüllt wurden, vorher wiederholt ausgespült. Wenn das Wasser beim Ausschenken aus den Flaschen trübe war, wurde es vor dem Eindampfen durch lithion-, strontian- und barytfreies Papier filtrirt.

Die Menge des zu jeder Analyse verdampften Wassers betrug gewöhnlich 1½—2½ Liter, bisweilen nur ¾ Liter.

III. Angabe der untersuchten Wässer.

Die von mir untersuchten Wässer stammten von folgenden Orten her**). Daneben gebe ich die geologische Beschaffenheit des Bodens an.

Nr.		
1.	*Koundum* in *Friesland*.	Nord-Diluvium.
2.	*Groningen*.	„ „
3.	*Assen*.	Torfmoor.
4.	*Twenthe*. Wasser aus einer Quelle im *Tankenberg* bei *Oldenzaal*	Diluvium auf der Grenze des tertiären Terrains.
5.	*Twenthe*. Wasser aus einer Quelle im *Lonnekerberg*	
6. u. 7.	*Zutphen*.	Alluv. des Yssels.
8.	*Arnhem*.	Alluv. des Rheines.
9.	*Ophemert* bei *Tiel*.	„ „ „
10.	*Hoenderloo* auf der *Veluwe*.	Diluvium.
11.	*Zeist* bei *Utrecht*.	„
12—15.	*Utrecht*.	Alluv. des Rheines.

*) Pogg. Ann. CX, 171. — Dies. Journ. LXXX, 458.

**) Die genauere Angabe der localen Lage jeder Quelle findet man in meiner Inaugural-Dissertation, 1863, p. 200.

Digitized by Google

Nr.		
16.	*Rheinwasser*, bei *Utrecht* geschöpft	
17.	*Krommenie* in *Nord-Holland.*	Torfmoor.
18.	*Zandvoort* bei *Haarlem.*	Meeresdünen.
19.	*Leyduin* bei *Haarlem.*	„
20.	*Leiden.*	Alluv. des Rheines.
21. u. 22.	*Delft.*	Altes All. d. Rheines.
23.	*Kralingen* bei *Rotterdam.*	Torfmoor.
24—27.	*Vlissingen.*	Meeres-Alluvium.
28.	*Ginneken* bei *Breda.*	Süd-Diluvium.
29.	*Maastricht.*	Grenze des Kreideterrains und des Alluv. der Maas.

30. Meerwasser aus der *Nordsee*, in der Entfernung einer Stunde von der Küste von Holland geschöpft.

IV. Resultate und Bemerkungen.

Wie schon gesagt, fand ich in den dreissig Wässern, welche alle, mit Ausnahme von Nr. 16 und 30, Brunnenwässer sind, Lithion und Strontian, aber kein Baryt.

In Bezug auf die relativen Quantitäten, worin Lithion und Strontian in den genannten Wässern vorkommen, möge noch das Folgende bemerkt sein. Was den Strontian betrifft, so habe ich schon angegeben, dass bei dem einen Wasser das Strontiumspectrum sich viel intensiver und während einer längeren Zeit zeigte als bei dem anderen. Daraus dürfen wir aber keineswegs auf die grössere oder kleinere Quantität des Strontians in diesem oder jenem Wasser schliessen, weil, wie oben (unter II.) schon erwähnt, bei Anwendung der Engelbach'schen Methode die Intensität des Strontiumspectrums von der Art der Behandlung abhängig ist, so zum Beispiel von der Zeit des Glühens, von der Menge des Wassers, womit man ausgekocht hat u. s. w. Ich kann also nur sagen, dass alle untersuchten Wässer Spuren von Strontian enthalten.

Vom Lithion hingegen kann ich mit Gewissheit sagen, dass seine Quantität in den verschiedenen Wässers eine verschiedene ist. Oben habe ich schon bemerkt, dass die

Digitized by Google

Wässer Nr. 11 und 28 viel weniger davon enthalten als die anderen. Bei einigen Wässern ist der Lithiongehalt so gross, dass schon 50—100 C.C. hinreichen, um durch blosse Verdampfung und Prüfung des Rückstandes im Spectralapparate die Lithiumlinie zu geben; diess war der Fall bei Nr. 4, 5, 9, 17, 23 und anderen. Bei der Prüfung des alkoholischen Extracts zeigte die Lithiumlinie sich bei einigen Wässern sehr intensiv und lange andauernd, bei anderen nur sehr schwach und kurz. Besonders intensiv war die Lithiumlinie bei den Nummern 14, 16 und 26; besonders schwach bei 1, 2, 10 und 23.

Die geologische Beschaffenheit des Bodens in den Niederlanden bietet keine grosse Verschiedenheit dar, aber die untersuchten Wässer kommen von *allen* den verschiedenen geologischen Formationen her, welche in Niederland angetroffen werden. Ich habe Brunnenwässer untersucht aus dem *Meeres-Alluvium* und dem *Alluvium* des Rheines, des Yssels und der Maas; aus *Meeresdünen*; aus verschiedenen *Torfmooren*; aus dem *Nord-* und *Süd-*, sowie aus dem aus beiden *gemengten Diluvium*, und endlich aus dem *Diluvium* an der Grenze des tertiären Terrains im östlichen Theile der Provinz Overyssel (Twenthe). Alle diese Brunnenwässer enthalten Lithion und Strontian, und wenn wir diese Stoffe im *Wasser* antreffen, so können wir daraus schliessen, dass sie sich auch im *Boden* befinden, woraus das Wasser seine festen Bestandtheile erhalten hat. Es ist wie schon Plinius gesagt hat: „*tales sunt aquae quales terrae per quas fluunt.*" Wir sind also zum Schlusse berechtigt: *alle die geologischen Formationen, welche in Niederland vorkommen, enthalten Lithion und Strontian**).

Vergleichen wir jetzt die geologische Beschaffenheit des Bodens mit der beobachteten Intensität der Lithiumlinie, so erhalten wir folgende Tabelle:

---

*) In zwei geologischen Objecten habe ich Lithion und Strontian noch direct nachgewiesen, nämlich in *Tuffkreide von Maastricht*, und im *tertiären Mergel von der Lutte in Twenthen.*

Digitized by Google

a) Im Wasser der Meeres- und Fluss-Alluvia (Rhein, Yssel, Maas) und im Rheinwasser *viel Li.*
(Nr. 6—9, 12—16, 20—22, 24—27 u. 29.)
b) Im Wasser der Dünen-Gegenden *viel Li.*
(Nr. 18 und 19.)
c) Im Wasser aus dem Diluvium auf der Grenze des tertiären Terrains in der Provinz Overyssel *viel Li.*
(Nr. 4 und 5.)
d) Im Wasser aus Torfmooren *etwas weniger Li.*
(Nr. 3, 17 und 23.)
e) Im Wasser aus dem Nord- und dem Süd-Diluvium *wenig Li.*
(Nr. 1, 2, 10, 11 und 28)

Im Meerwasser war Lithion schon früher von Bunsen*) später auch von Grandeau**) nachgewiesen. Strontian war auch schon von Bunsen in Kesselsteinen von Meeresdampfschiffen gefunden; diese Erde war aber noch nicht direct im Meerwasser nachgewiesen. Schon *ein* Tropfen Meerwasser der nur 0,04 Grm. wog, genügte, um direct die Linie Srδ, zwar schwach aber doch sehr deutlich, zu sehen. Und als ich die Carbonate der alkalischen Erden, aus einem Liter Meerwasser erhalten, nach der Methode von Engelbach behandelte, bekam ich ein ausserordentlich intensives mehrere Minuten andauerndes Strontiumspectrum.

V. Kesselstein.

Durch die Güte meines hochgeehrten Freundes Dr. van Doesburgh in Rotterdam war ich im Stande, sechs mit Sorgfalt behandelte *Kesselsteine* zu untersuchen; von diesen waren drei aus Flusswasser und drei aus Meerwasser abgesetzt. Sie sind folgende.

Nr. 1. Kesselstein von einem Dampfschiffe, das seit vielen Jahren nur auf dem *Maas*-Flusse gefahren, und

*) Dies. Journ. LXXX, 459 u. 467. — Pogg. Ann. CX, 171 u. 179.
**) Ann. de Chim. et de Phys. (3.) LXVII, 186.

Digitized by Google

dessen Dampfkessel also mit reinem Maaswasser gespeist war.

Nr. 2. Kesselstein aus dem Dampfkessel im städtischen Krankenhause zu Rotterdam. — Wasser aus dem Stadtgraben*).

Nr. 3. Kesselstein aus dem Dampfkessel der Neuen Gasfabrik zu Rotterdam. — Wasser aus kleineren Graben im eingedämmten Lande von *Kralingen*, an der östlichen Seite der Stadt**).

Nr. 4. Kesselstein vom Dampfschiffe *Balmoral*, von Rotterdam nach Schottland fahrend. — Meerwasser aus der Nordsee.

Nr. 5. Kesselstein vom Dampfschiffe *Aurora*, von Rotterdam nach *Waterford* in Irland fahrend. — Meerwasser aus der Nordsee.

Nr. 6. Kesselstein vom Dampfschiffe *de Rhone*, das seit längerer Zeit nur im mittelländischen Meere gefahren war. — Meerwasser aus dem mittelländischen Meere.

Diese Kesselsteine wurden mit denselben oben genannten, geprüften Reagentien untersucht, welche also ganz frei waren von Lithion, Strontian und Baryt.

Jeder Kesselstein wurde in einem Achatmörser möglichst fein zerrieben und dann den folgenden Versuchen unterworfen.

A. 4 Grm. von jedem wurden mit Schwefelsäure geglüht, sodann mit 10 C.C. Alkohol gekocht, der Alkohol filtrirt, eingedampft und im Spectralapparate geprüft. Auf diese Weise fand ich bei allen Lithion, besonders viel bei Nr. 2.

B. 4 Grm. von jedem wurden mit Wasser ausgekocht und das Wasser eingedampft. Ich sah darin, ausser dem Calciumspectrum, die Linien Kα und Naα, bei einigen auch noch Liα. Die Linien des Kalis und Natrons waren ziemlich stark. Es folgt daraus, dass mit den Kalk- und Magne-

*) Dieses Wasser stammt zum Theil aus der *Maas*, zum Theil aus zwei kleineren Flüssen, der *Rotte* und der *Schie* her.

**) Dieses Wasser ist dasselbe als das oben untersuchte Nr. 23.

Digitized by Google

siasalzen auch kleine Quantitäten Kali und Natron in den Kesselsteinen abgesetzt werden.

C. Das unter B. mit Wasser ausgekochte Pulver wurde mit verdünnter Salzsäure digerirt und zum Filtrat Ammoniak und kohlensaures Ammoniak gefügt. Das von Eisenoxyd meistens gelb gefärbte Präcipitat wurde dann nach der Methode von Engelbach behandelt. Ich sah dann bei den drei Süsswasser-Kesselsteinen (Nr. 1—3), nebst dem intensiven Calciumspectrum, ein vollständiges sehr intensives und lange anhaltendes Strontiumspectrum, und etwas später als dieses und auch früher als dieses wieder verschwindend zeigten sich die Linien Baα, Baβ, Baδ und Baε. Bei den Meerwasser-Kesselsteinen (Nr. 4—6) zeigte sich ebenso ein sehr intensives Strontiumspectrum, aber die Baryumlinien fehlten ganz.

Ich schliesse daraus, dass im Wasser der *Maas* nebst Lithion und Strontian auch Spuren von Baryt vorkommen; und dass Baryt im Meerwasser sich nicht in selbst durch Spectralanalyse nachweisbarer Menge vorfindet.

Die Menge des Strontians ist bei allen diesen Kesselsteinen sehr klein gegen die des Kalkes, und bei den drei ersteren die Menge des Baryts wieder sehr klein gegen die des Strontians.

Alle die untersuchten Wässer und Kesselsteine befestigen also den Satz, dass Lithion und auch Strontian zu den in der Natur am meisten verbreiteten Stoffen gehören, während Baryt (von mir nur im Maas-Wasser gefunden), viel spärlicher vorkommt. Es steht diess ohne Zweifel in Zusammenhang mit der grösseren Schwerlöslichkeit des schwefelsauren Baryts*).

*) *Schwefelsaurer Baryt* ist sehr *schwerlöslich* aber nicht ganz *unlöslich*, wie sich aus den beiden folgenden von mir angestellten Versuchen ergiebt.

A. 10,0 Grm. CaO, SO_3 und 10,0 Grm. CaO, CO_2 wurden in warmer Salzsäure und 0,010 Grm. SrO, NO_5 und 0,010 BaO, NO_5 in Wasser gelöst. Nach der Mengung beider Flüssigkeiten trat keine sichtbare Trübung ein. Die gemengte Flüssigkeit wurde jetzt eingedampft bis der grösste Theil des schwefelsauren Kalkes auskrystallisirt war. Es liess sich erwarten, dass auch der schwefelsaure Strontian grössten-

Digitized by Google

VI. Untersuchung des Rheinwassers auf Cäsium und Rubidium.

Dieses Wasser ist das einzige, von dem eine grössere Menge direct verdampft wurde. 1632 Liter Rheinwasser,

---

theils und der schwefelsaure Baryt ganz niedergeschlagen wären. Als ich aber die filtrirte Flüssigkeit mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak versetzte und die erhaltenen Carbonate nach der Methode von Engelbach behandelte, beobachtete ich noch sehr deutlich das Strontiumspectrum nebst den Linien $Ba\alpha$ und $Ba\beta$. Ein Theil des Baryts war also noch in Lösung geblieben, obgleich ich den grössten Theil des Baryts und des Strontians (nachdem ich die auskrystallisirten Sulfate durch Kochen mit kohlensaurem Natron in Carbonate verwandelt hatte), im auskrystallisirten Theile wiederfand.

Es folgt daraus, dass Baryt durch schwefelsauren Kalk in Ueberschuss nicht vollständig gefällt wird, oder mit anderen Worten, dass schwefelsaurer Baryt nicht ganz unlöslich ist.

B. 15 Grm. reines krystallisirtes Chlorbaryum wurden in Wasser gelöst und die kochende Lösung mit Salzsäure und Schwefelsäure in Ueberschuss versetzt. Die klare Flüssigkeit wurde abgegossen und der präcipitirte schwefelsaure Baryt in einem geräumigen Kolben *vierzigmal* mit reinem destillirten Wasser ausgekocht. Es giebt vielleicht kein Salz, das sich durch Auskochen und Decantiren so leicht reinigen lässt als der schwefelsaure Baryt, insbesondere wenn es auf einen kleinen Verlust nicht ankommt. Ich bemerke noch, dass nach der achten Auskochung das abgegossene und filtrirte Wasser mit salpetersaurem Silberoxyd und mit Chlorbaryum nicht mehr auf Chlor und Schwefelsäure reagirte. — Nach der vierzigsten Auskochung wurde der Kolben mit ausgekochtem vollkommen barytfreiem destillirten Wasser gefüllt, verschlossen, und während einer Viertelstunde beständig stark geschüttelt. Nachdem der schwefelsaure Baryt sich klar abgesetzt hatte, wurde die Flüssigkeit durch feines Filtrirpapier filtrirt, und als ungefähr 100 C.C. durchgelaufen waren, wurden 107 Grm. in einem besonderen Becherglase aufgefangen. Das Filtrat war *vollkommen* klar. Die gewogene Flüssigkeit wurde in einer gewogenen, gut gereinigten Platinschale auf dem Wasserbade verdampft und der Rückstand, welcher einen sehr kleinen weissen Flecken auf dem Platin bildete, schwach geglüht. Das Gewicht der Platinschale hatte nicht um 0,0001 Grm. zugenommen. Der Rückstand wurde mit ein Paar Tropfen Wasser befeuchtet und ein wenig erwärmt; der Flecken verschwand nicht; die darüber stehende Flüssigkeit zeigte die Linien $K\alpha$, $Na\alpha$, $Ca\alpha$ und $Ca\beta$, alle vom destillirten Wasser herrührend, aber keine einzige Baryumlinie. Ein leicht lösliches Barytsalz war also nicht zugegen. —

Digitized by Google

das im Anfange des Jahres 1862 aus dem sogenannten *Krommen Rhyn* (einem der Zweige, in welche sich der Rhein in Holland vertheilt) in der Nähe von Utrecht geschöpft war, wurden im Destillirkessel des Utrecht'schen Laboratoriums verdampft. Dieser Kessel war von Kupfer, von innen verzinnt; vor dem Anfang der Verdampfung war er mit Sorgfalt gereinigt. Das Rheinwasser war dasselbe als das oben genannte Wasser Nr. 16, von dem dort nur 2 Liter verdampft waren. Das Wasser wurde vor der Verdampfung nicht filtrirt.

Als die Verdampfung abgebrochen wurde, hatte ich einen Rückstand, der aus einigen Litern Flüssigkeit und einer ziemlich grossen Menge fein vertheilten Thon und etwas Kesselstein bestand. Die Flüssigkeit wurde filtrirt und auf dem Wasserbade zur Trockne eindampft. Der hierdurch erhaltene Rückstand wurde mit starkem Alkohol digerirt und dieser filtrirt; dieses alkoholische Extract zeigte im Spectralapparate, ausser den Kali-, Natron- und Kalklinien, die rothe Lithiumlinie mit ausserordentlichem Glanze. Der Alkohol wurde jetzt wieder verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und die Flüssigkeit mit der wässrigen Lösung des mit Alkohol ausgezogenen Rückstandes vereinigt. Die alkalischen Erden wurden durch Ammoniak und kohlensaures Ammoniak gefällt und abfiltrirt; die Lö-

---

Der Inhalt der Platinschale wurde jetzt von Neuem zur Trockne verdampft und der Rückstand mit zwei Tropfen concentrirter barytfreier Schwefelsäure erwärmt: der Flecken löste sich darin ganz auf. Die Flüssigkeit gab im Spectralapparate ein vollständiges Baryumspectrum, das nur kurz anhielt aber sehr intensiv war. Alles deutet also hier darauf, dass der weisse Rückstand nichts Anderes war als schwefelsaurer Baryt.

Wir schliessen also: 1. Schwefelsaurer Baryt ist in reinem, kohlensäurefreiem Wasser nicht ganz unlöslich. 2. Die Löslichkeit des schwefelsauren Baryts in Wasser von der gewöhnlichen Temperatur (ich setze voraus, dass in einer Viertelstunde durch starkes Schütteln eine gesättigte Lösung erhalten wurde) ist kleiner als $\frac{1}{1000000}$; denn 107 Grm. Wasser hatten noch nicht einmal 0,0001 Grm. schwefelsauren Baryt gelöst, und in diesem Wasser befanden sich, nebst Baryt, noch Spuren von Kali, Natron und Kalk, wodurch die Löslichkeit noch vergrössert sein kann.

Digitized by Google

sung der Alkalien wurde eingedampft, der Rückstand schwach geglüht, wieder in Wasser gelöst und nach der von Schrötter*) angegebenen Methode auf Cäsium und Rubidium geprüft. Ich erhielt dabei nur ein reines Kaliumspectrum, ohne eine Spur der Cäsium- und Rubidiumlinien.

Der im Wasser unlösliche Theil (fein vertheilter Thon und Kesselstein) wurde mit verdünnter Salzsäure digerirt und filtrirt. Das Filtrat wurde mit Ammoniak neutralisirt, und nachdem das Eisen durch Schwefelammon ausgefällt war, die alkalischen Erden mit kohlensaurem Ammoniak gefällt. Ein Theil dieses Präcipitats, in Salzsäure gelöst, zeigte die Linien Naα, Liα, Caα, Caβ, Srα, Srβ, Srγ und Srδ. Ein anderer Theil wurde nach der Methode von Engelbach behandelt, wobei ich ein sehr intensives Strontianspectrum erhielt, aber ohne eine Spur von Baryt.

Das Resultat dieser Untersuchung ist also: 1. Im Wasser des Rheines kommt Lithion und Strontian vor (auch schon oben gefunden); 2. in 1632 Liter Rheinwasser lassen sich Cäsium, Rubidium und Baryum nicht nachweisen.

VIII.
Synthese der Milchsäure.

Von

Dr. E. Lippmann.

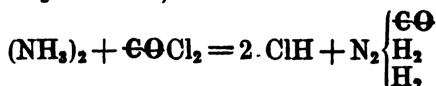
(Aus d. Sitzungsber. d. Kais. Acad. d. Wissensch. zu Wien. Bd. 48.)

Das Verhalten des Chlorkohlenoxydgases zu anderen organischen Verbindungen ist nur für einzelne Fälle studirt. Man kennt bis jetzt wesentlich zwei Arten der Einwirkung, wo eine Substitution des Wasserstoffes der organischen Verbindung durch die Gruppe CO oder COCl_2 des Phosgen-

*) Dies. Journ. LXXXV, 458.

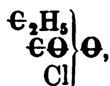
Digitized by Google

gases vor sich geht, wobei dann 2 oder 1 Molekül Salzsäure austreten. Die erstere Reaction findet statt, wenn $COCl_2$ auf NH_3 einwirkt, wobei nach bekannter Gleichung



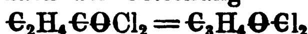
$$(NH_3)_2 + COCl_2 = 2 . ClH + N_2 \left\{ \begin{matrix} CO \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix} \right.$$

Harnstoff entsteht. Eben so analog bei Anilin sind die Producte Carbanilid und salzsaures Anilin, während bei den Alkoholen die chlorkohlensauren Aether erhalten werden, z. B.



$$\left. \begin{matrix} C_2H_5 \\ CO \\ Cl \end{matrix} \right\} O,$$

die man auch als Aether der Chlorameisensäure betrachten kann. Die Untersuchung des Verhaltens des Chlorkohlenoxydgases gegen die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} schien besonders desshalb interessant, weil in diesen der Kohlenstoff das Grenzverhältniss C_nH_{2n+2} noch nicht erreicht hat, und liess daher, von diesem Gesichtspunkte ausgehend, eine directe Addition nach der Gleichung



$$C_2H_4COCl_2 = C_3H_4OCl_2$$

erwarten.

Zum Zweck dieser Untersuchung wurde eine Flasche von 3 Liter Inhalt mit Chlor und überschüssigem Kohlenoxydgas gefüllt, und nachdem im Sonnenlichte die Vereinigung stattgefunden hatte, hierzu Amylen in berechneter Menge zugesetzt. Es fand sogleich eine Einwirkung statt, indem sich dichte weisse Nebel unter bedeutender Wärmeentwickelung bildeten, wesshalb das Gefäss abgekühlt werden musste. Das entstandene Product ist eine Flüssigkeit von stechendem, die Augen stark reizendem senfartigen Geruch. Mit Wasser selbst mehrere Tage unter öfterem Schütteln in Berührung gelassen, verändert sie sich nicht und dasselbe enthält, selbst bei Anwendung grösserer Mengen der Flüssigkeit, keine erkennbare Menge einer organischen Substanz.

Die Flüssigkeit liess sich durch fractionirte Destillation trennen in unverändertes Amylen, eine grösstentheils bei 90° C. destillirende, sehr dünne Flüssigkeit und etwas Amylenchlorür, welches von geringen Mengen Chlor herrührte,

Digitized by Google

die dem farblosen Chlorkohlenoxydgas noch beigemengt waren.

Der Theil vom mittleren Siedepunkte ist das Product der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Amylen; er destillirt ohne Veränderung zwischen 90—100° C., lässt sich aber durch Destillation nicht in Theile von constanteren Siedepunkten zerlegen. Eine Chlorbestimmung dieser Substanz ergab Zahlen, welche es wahrscheinlich machen, dass dieselbe die Zusammensetzung des Leucinsäurechlorids ($\mathrm{C_6H_{10}OCl_2}$) besitzt. Zur weiteren Prüfung der Flüssigkeit wurde sie im zugeschmolzenen Rohre mit überschüssigem Baryumoxydhydrat auf 120° C. erhitzt. Die Verbindung wird dabei vollständig zersetzt, es entsteht Chlorbaryum, kohlensaures Baryum und eine nach Amylen riechende, sehr flüchtige Flüssigkeit als Hauptproducte. Die Identität dieser Flüssigkeit mit Amylen wurde nachgewiesen durch die Analyse der daraus durch vorsichtiges Zusammenbringen mit Brom dargestellten Bromverbindung.

0,5124 Grm. der letzteren gaben im zugeschmolzenen Rohre mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber erhitzt 0,8332 Bromsilber, welche 69,19 p.C. Brom entsprechen, während die Formel $\mathrm{C_5H_{10}Br_2}$ 69,56 p.C. Brom verlangt.

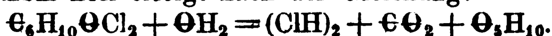
Ausser Chlorbaryum und überschüssigem Baryumoxydhydrat enthielt die wässrige Lösung noch ein Barytsalz einer organischen Säure. Zur Gewinnung des letzteren wurde die Flüssigkeit genau mit Schwefelsäure ausgefällt und das Filtrat durch Verdampfen bis zur Trockne von Chlorwasserstoff befreit. Die rückständige, in Wasser leicht lösliche Säure glich insofern der Leucinsäure, als sie leicht schmelzbar war und unter dem Mikroskop in kugelförmigen aus strahlig vereinigten Blättchen bestehenden Massen krystallisirte. Das daraus durch Digestion mit kohlensaurem Baryum erhaltene leicht lösliche Baryumsalz krystallisirt in Formen, die denen des Leucins sehr ähnlich sind. Es ist also wahrscheinlich, dass ein sehr kleiner Theil des Productes der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Amylen durch die Zersetzung mit Baryumoxyd Leucinsäure liefert, und sich wie deren Chlorid verhält; leider konnte selbst bei Anwendung grösserer Mengen des Chlorides nur so

Digitized by Google

wenig von der vermeintlichen Leucinsäure erhalten werden, dass eine Analyse und weitere Untersuchung unmöglich war.

Erhitzt man das Product der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Amylen mit essigsaurem Blei und concentrirter Essigsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 120° C., so wird es ebenfalls völlig zerlegt, die einzigen dabei auftretenden Producte sind amylenfreie Kohlensäure und Chlorwasserstoff, welcher zur Bildung von Bleichloracetin $\begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix}\left\{\begin{matrix} C_2H_2O \\ Pb \end{matrix}\right.$ benutzt wird.

Aus diesen Versuchen geht unzweifelhaft hervor, dass die beschriebene Flüssigkeit mit dem Chloride der Leucinsäure isomer ist. Ihre Zersetzung mit Baryumoxyd oder essigsaurem Blei erfolgt nach der Gleichung:



$$C_6H_{10}OCl_2 + OH_2 = (ClH)_2 + CO_2 + O_5H_{10}.$$

Nach der ersten Reaction indessen wird ein kleiner Theil des Chlorides in Leucinsäure und ClH verwandelt, oder es ist der Flüssigkeit eine kleine Menge des wirklichen Chlorides der Leucinsäure beigemengt, von dem dann die Reaction herrührt. Das Zerfallen des Chlorides in die Zersetzungsproducte Cl_2CO und C_5H_{10} kann nicht auffallen, seitdem Würtz das dem Amyljodür isomere JHO_5H_{10} kennen lehrte. Das Auftreten der organischen Säure, deren Identität mit Leucinsäure kaum zu bezweifeln ist, lässt es einigermaassen wahrscheinlich erscheinen, dass durch Addition von JH an C_5H_{10} auch Jodamyl, oder doch aus dem JHC_5H_{10} unter Umständen auch Amylalkohol entstehen kann.

Um die angedeuteten Beziehungen weiter zu prüfen, wurde trocknes Aethylengas in der Art in eine mit $COCl_2$ gefüllte Flasche geleitet, dass es in dem Maasse zutreten konnte, als eine Condensation mit dem COCl eintrat. Diese Verbindung findet im Sonnenlichte und obwohl langsam, auch im hellen Tageslichte statt. Das Product condensirt sich an den Gefässwänden in Tröpfchen einer farblosen Flüssigkeit. Dieselbe wurde mit Wasser behandelt, worin sie sich sehr leicht unter Bildung von ClH und einer chlorhaltigen organischen Säure auflöst. Neutralisirt man diese

Digitized by Google

Lösung mit Silbercarbonat und zwar in der Kälte, so erhält man eine grosse Menge ClAg und die Lösung eines Silbersalzes, welches schon in gelinder Wärme (60° C.) Chlorsilber und metallisches Silber abscheidet und bei der Destillation ein deutlich sauer reagirendes Destillat liefert, welche Eigenschaften dem von Ulrich beschriebenen chlorpropionsauren Silber zukommen. Das Baryumsalz der durch Zersetzung des Chlorides mit Wasser gebildeten Säure wurde erhalten durch Neutralisiren derselben mit kohlensaurem Baryum, wiederholtes Fällen des ClBa mit Alkohol und Verdampfen der Lösung im luftleeren Raume. Der völlig trockene noch ClBa enthaltende Rückstand wurde der Analyse unterworfen und zu diesem Zwecke ein Theil desselben in Wasser gelöst, durch salpetersaures Silber in der Kälte das dem vorhandenen ClBa entsprechende Chlor ausgefällt, das Filtrat aber nach Uebersättigen mit Barytwasser wiederholt zur Trockne eingeengt, und schliesslich aus der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung das der chlorhaltigen organischen Säure entsprechende ClAg gewonnen. Ein anderer Theil der Substanz wurde mit chromsaurem Blei verbrannt zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs.

0,3828 Substanz gaben direct 0,419 und nach Digeriren mit Barythydrat noch 0,0701 Chlorsilber.

0,2589 Substanz gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,0421 Kohlensäure und 0,0132 Wasser.

Nach obigen Chlorbestimmungen enthielten diese 0,2589 Substanz 0,0569 monochlorpropionsauren Baryt.

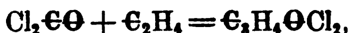
	Gefunden.	Berechnet nach d. Formel $C_3H_4ClBaO_2$.
Kohlenstoff	20,20	20,57
Wasserstoff	2,58	2,28
Chlor	20,18	20,00
Baryum	—	38,88
Sauerstoff	—	18,27
		100,00

Die Säure hat also die Zusammensetzung der Monochlorpropionsäure. Um ihre Identität zu prüfen, wurde ein Theil des Baryumsalzes mit Barytwasser so lange erhitzt, bis alles Chlor als Chlorbaryum abgeschieden war. Die durch CO_2 von überschüssigem Barythydrat befreite Flüs-

Digitized by Google

sigkeit mit ClZn versetzt und die Krystallform des aus der Flüssigkeeit krystallisirenden Zinksalzes mikroskopisch untersucht. Die Krystallform sowie die Löslichkeit lassen das Salz als fleischmilchsaures Zink erscheinen.

Durch Addition von $COCl_2$ und $\overset{''}{C_2}H_4$ entsteht also Chlorlactyl:



$$Cl_2CO + C_2H_4 = C_3H_4OCl_2,$$

welches durch Wasser in ClH und Monochlorpropionsäure zersetzt wird.

Wahrscheinlich gelingt es mit Hülfe dieser Reaction die noch fehlenden Glieder der Milchsäurereihe darzustellen. Die Ausführung wird leider sehr erschwert durch die unangenehme Darstellung des Chlorkohlenoxydgases.

IX.

Notizen.

1) Ueber den Riechstoff des Krappspiritus.

(Aus einem Briefe des Dr. J. W. Gunning in Utrecht an Erdmann vom 6. Mai 1864.)

In ihrem Journal, Band LXXXI, pag. 280, sind einige Versuche veröffentlicht, welche ich vor einigen Jahren über den riechenden Bestandtheil des Krappspiritus angestellt habe. Aus Mangel an Substanz waren diese Versuche damals sehr unvollständig geblieben. In neuester Zeit hatte ich aber Gelegenheit, grosse Mengen des fraglichen Spiritus zu verarbeiten, und ich bin demzufolge in der Lage, etwas Näheres darüber mittheilen zu können.

Wenn man den fraglichen Riechstoff nach seiner Abscheidung mittelst Chlorcalciumlösung aus den flüchtigen Theilen des Spiritus in einer verschlossenen Glasröhre mit Wasser während einiger Stunden der Temperatur des kochenden Wassers aussetzt, so löst er sich gänzlich zu einer

Digitized by Google

stark sauren Flüssigkeit, welche freie Essigsäure, Alkohol und gewöhnlichen Essigsäure-Aldehyd enthält. Das Silbersalz der Säure lieferte 64,3 Silber (berechnet 64,7). Die alkoholische Flüssigkeit zeigte alle Reactionen des Aldehyds. Die Anwesenheit des letztgenannten Körpers ist, wie früher erwähnt, in der ursprünglichen Flüssigkeit nur durch den Geruch und durch das Verhalten gegen Kalilösung angedeutet, während die Reduction des Silbersalpeters und die Bildung des Aldehyd-Ammoniaks ausbleibt. Dieses hat, wie ich jetzt gefunden, lediglich seinen Grund in der Anwesenheit des Essigäthers, der, wie Versuche an reinem Aldehyd zeigten, diese beiden Reactionen gänzlich verdeckt.

Ich habe grosse Mengen Aldehyd-Ammoniak aus dem Krappspiritus auf folgende Art dargestellt. Es wurden mehrere Portionen von 20 bis 30 Liter im kupfernen Kessel mit angelegtem Kühlapparat auf 60—70° erwärmt, während ein rascher Strom von Kohlensäure oder auch nur von Luft durch die Flüssigkeit geführt wurde, um das Abziehen der flüchtigsten Bestandtheile zu erleichtern. Man setzte diese Operation fort, so lange das Destillat sich mit Kali erheblich färbte. Die vereinigten Destillate versetzte man mit dem doppelten Volum Wasser und schüttelte stark mit gepulvertem Baryt, bis eben eine bleibende alkalische Reaction eintrat. Diese Reaction wurde durch Kohlensäure aufgehoben und die Flüssigkeit aus dem Wasserbade destillirt, das Destillat über Chlorcalcium rectificirt und weiter auf bekannte Art verfahren. Das erhaltene schön krystallisirte Aldehyd-Ammoniak enthielt 28,3 p.C. Ammoniak, bestimmt durch Titrirung mit Schwefelsäure (die Rechnung verlangt 27,8). Aus der Barytlösung wurden durch Eindampfen reichliche Krystallisationen von leicht erkennbarem essigsauren Baryt erhalten.

Schliesslich erwähne ich als Bestätigung dieser Versuche, dass der riechende Krappspiritus durch anhaltendes Schütteln mit natriumhaltigem Quecksilber vollkommen reinen Alkohol liefert (Ueberführung des Aldehyds in Alkohol nach der Würtz'schen Reaction und Ersetzung des Aethers durch das entstehende Natron); es gelang aber

Digitized by Google

nicht, durch Behandlung mit oxydirenden Mitteln den Krappspiritus im Grossen frei von Aldehyd zu erhalten.

---

2) Ueberführung der Stärke in Zucker durch die Schalen roher Kartoffeln.

Von G. Leuchs in Nürnberg.

In einem äusserst interessanten Artikel (dies. Journ. LXXXIX, 323) zeigte Schönbein, dass die katalytische Wirksamkeit organischer Materien nicht nur wie bekannt der Diastase, dem Emulsin, Myrosin, der Hefe, dem Kleber, dem Speichel etc. zukommen, sondern dass dieselbe in der Pflanzen- und Thierwelt allgemein verbreitet ist. Unter anderen besitzen namentlich die Schalen roher Kartoffeln, die Wurzeln von *Leontodon taraxacum*, der *Latuca sativa* u. s. w. grosse katalytische Kraft.

Da viele der schon länger bekannten katalytischen Substanzen auch die Fähigkeit zeigen, die Stärke in Zucker überzuführen, so war es wahrscheinlich, dass der eine oder andere der neu aufgefundenen Stoffe auch diese Art der Katalyse bewirke.

Ich habe vor der Hand nur Versuche mit den Schalen roher Kartoffeln angestellt und in der That meine Voraussetzung bestätigt gefunden.

Dünnen Stärkekleister, zu dem ich eine verhältnissmässig grosse Menge der Schalen roher Kartoffeln gegeben hatte, setzte ich 10 bis 12 Stunden einer Temperatur von 45 bis 50° C. aus. Die Stärke war nach dieser Zeit fast vollständig in Traubenzucker übergeführt.

Nicht in Kleister umgewandeltes Stärkemehl den gleichen Einflüssen unterworfen war dagegen fast ganz unverändert.

Digitized by Google

3) Reinigung, quantitative Bestimmung und Aequivalent des Kupfers.

E. Millon und A. Commaille (Compt. rend. t. LVI, p. 1249 und t. LVII, p. 145) machen zunächst darauf aufmerksam, dass das Kupfer selten frei von ein wenig Eisen ist, und dass dieses Eisen den Kupfersalzen eine grüne Färbung ertheilt, welche verschieden ist von der grünen oder blauen Farbe, die sie in völlig reinem Zustande besitzen. So sind die Verbindungen des Kupfers mit Ameisensäure, Jodsäure, Milchsäure blau, werden aber durch eine Spur Eisen grün. Auch das Kupferchlorid kann in blauen Krystallen erhalten werden, die ausser anderen hier nicht zu erwähnenden Umständen gleichfalls durch einen geringen Eisengehalt grün werden. Ferner enthält das Kupfer sehr gewöhnlich Arsenik, selbst das galvanisch gefällte ist nicht frei davon.

Die Verf. geben folgendes einfachere Verfahren als das bisher übliche zur Entfernung beider Metalle. Man kocht das Kupfer mit käuflicher Schwefelsäure, die mit ihrem halben Volum Wasser verdünnt ist, wobei eine sehr regelmässige Entwickelung von schwefliger Säure erfolgt. Nach 15—20 Minuten langem Kochen ist alles in der Schwefelsäure enthaltene Arsenik gefällt und bei weiterem Kochen auch das in Kupfer enthaltene abgeschieden, es findet sich in dem zurückbleibenden schwarzen Pulver *). Nach beendigter Entwickelung der schwefligen Säure löst man den Kupfervitriol in kochendem Wasser, lässt das schwarze Pulver absetzen, giesst die Lösung ab, krystallisirt den von Arsenik völlig freien, gewöhnlich aber noch Zink und Eisen enthaltenden Vitriol um und fällt das Kupfer daraus durch einen galvanischen Strom, der so regulirt wird, dass sich das Kupfer in cohärenter Form auf der Platinelektrode abscheidet. Die Lösung muss überschüssigen Vitriol enthalten.

---

*) Die Verf., welche Reinsch's Methode zur Auffindung des Arseniks nicht zu kennen scheinen, schlagen dieses Verfahren als ein sehr gutes zur Aufsuchung des Arseniks in Vergiftungsfällen vor.

Digitized by Google

Zum Nachweisen des Eisens in Kupfer finden die Verf. die bekannte Levol'schen Kupferprobe sehr geeignet. Man bringt das Kupfer in einer verschlossenen Flasche mit Kupferlösung zusammen, die mit überschüssigem Ammoniak versetzt ist; das Kupfer löst sich dabei ziemlich rasch, wenn die Lösung sehr concentrirt ist, und die Lösung wird vollkommen farblos, wenn das Kupfer völlig rein war; enthielt dasselbe aber Eisen, so geht ein kleiner Theil desselben in das entstehende gelbe Pulver, welches hauptsächlich aus Kupferoxydul besteht, aber auch etwa vorhandenes Zink enthält. Die Verf. fanden in einem solchen an der Luft sehr veränderlichen gelben Niederschlag 99,17 p.C. Cu, 0,50 p.C. Fe und 0,33 p.C. Zink. Diese Ausfällung des Eisens und des Zinks findet nicht statt bei Gegenwart von Oxalsäure und Weinsäure, dagegen stören Phosphorsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Chlor nicht.

Es ist schwer zu erklären, fügen die Verf. hinzu, wie eine so kleine Menge Eisen die Fällung einer zwei Hundert Mal grösseren Menge von Kupfer im Zustande des Oxyduls veranlassen kann, und sie glaubten desshalb einen Augenblick an die Existenz eines neuen Metalls in dem Kupfer; das durch das Eisen ausgefällte Kupfer hat aber genau alle Eigenschaften des gewöhnlichen.

Die quantitative Bestimmung des Kupfers durch Ausfällen mit Kali giebt, wie die Verf. glauben, stets falsche Resultate, weil beim Glühen des Niederschlags mit dem Filter ein Theil des Oxyds zu Metall reducirt wird und dieses sich sogar bei längerem Glühen im Sauerstoffstrome nicht völlig zu CuO wieder oxydirt, bei Behandlung mit Salpetersäure aber und nachherigem Glühen ein Verlust durch Wegspritzen gar nicht vermieden werden könne; die Verf. erhielten z. B. statt 1,6675 Grm. Oxyd nur 1,6605 Grm. Sie bringen desshalb das in einem Platintiegel geglühte Oxyd in ein Platinschiffchen, reduciren es mit Wasserstoff und wägen es in metallischem Zustand.

Bei der Analyse verschiedener Kupferverbindungen auf diese Weise erhielten sie nachfolgende Resultate.

Die schöne violette Verbindung, die durch Kochen von essigsaurem Kupferoxyd mit Zucker entsteht, und die man

Digitized by Google

gewöhnlich für reines Oxydul hält, enthält immer 2 p.C. Oxyd und ½ p.C. einer organischen, dem Zucker oder Caramel ähnlichen Substanz.

Das gelbe Oxydulhydrat enthält fast nie unter 4 p.C. Oxyd.

Die Existenz des kohlensauren Kupferoxyduls ist sehr zweifelhaft, wenigstens bildet sich dasselbe nie bei Einwirkung von alkalischen Carbonaten oder Bicarbonaten auf Kupferchlorür.

Endlich haben die Verf. mit solchem nach ihrer Methode gereinigten Kupfer und durch Reduction im Wasserstoffstrom auch Versuche über das Aequivalent des Kupfers angestellt.

Sie nahmen dazu aus Nitrat durch Glühen erhaltenes Oxyd, weil dieses bei wiederholtem Glühen über einer Spirituslampe ein constantes Gewicht behielt und reducirten dasselbe in Wasserstoff, der aus Zink und Schwefelsäure entwickelt wurde und über eine lange Schicht glühender Kupferspähne ging. Sie erhielten dabei folgende Zahlen:

	I. Grm.	II. Grm.	III. Grm.
Angewandtes Kupferoxyd	6,7145	3,3945	2,7880
Reducirtes Kupfer	5,3565	2,7085	2,2240
Entstandenes Wasser	1,5325	0,7680	
Berechnete Wassermenge	1,5302	0,7717	

Bei Versuch III. war elektrolytisch gewonnener Wasserstoff angewendet worden.

Hieraus ergiebt sich für das Aeq. des Kupfers:

I. 394,31
II. 394,80
III. 394,55

Im Mittel 394,55. Erdmann und Marchand fanden 396,60 *); Berzelius 395,55.

*) Fresenius, Zeitschr. für analyt. Chemie, II. Jahrg. p. 474, macht in Bezug auf die vorstehenden Versuche die Bemerkung: „Ich wüsste keinen Grund, wesshalb die Millon-Commaille'schen Bestimmungen den Erdmann-Marchand'schen gegenüber irgend einen Vorzug verdienten.“

Digitized by Google

4) Ueber den Vanadinsäuregehalt verschiedener Mineralien.

Phipson (Compt. rend. t. LVII, p. 152) hat das Vanadin in verschiedenen Mineralien nach einer der Sefström'schen ähnlichen Methode bestimmt. Er glühte die feingepulverte Substanz mit dem halben Gewicht Salpeter, kochte mit Wasser aus, fällte die Vanadinsäure als Barytsalz und wandelte dieses in das Ammoniaksalz um. Zur Darstellung des Vanadins im Grossen, namentlich aus vanadinhaltigem Limonit und aus Pechblende, glüht man diese mit ½ oder ¼ des Gewichts Salpeter, zieht mit wenig kochendem Wasser aus, concentrirt das Filtrat, wenn es nöthig ist und sättigt mit Chlorammonium; nach 24—36 Stunden hat sich alle Vanadinsäure als Ammoniaksalz abgeschieden; es wird nach der gewöhnlichen Verfahrungsart gereinigt. Bei vorsichtigem Glühen an der Luft giebt es reine Vanadinsäure. Der in der Flüssigkeit enthaltene Salmiak wird selbstverständlich zu weiteren Operationen benutzt.

In den vom Verf. untersuchten Thonen fand sich gewöhnlich Titansäure (schon von Riley beobachtet) und Tantalsäure (Terreil), beide Säuren sind auch in dem Rückstand, der beim Lösen des thonigen Eisencarbonats in Salzsäure bleibt.

Der Verf. untersuchte auch eine Art von purpurrothen Limonit, der 2 p.C. Vanadinsäure enthielt; derselbe gab ein gelbes Pulver und bestand aus kleinen harten, festen Körnern, die durch einen thonigen Kitt verbunden waren. Er nennt das Mineral *Vanadinocher* und fand in 100 Th.:

Wasser u. ein wenig organ. Substanz	12,60
Eisenoxyd	57,50
Thonerde	5,00
Vanadinsäure	1,90
Phosphorsäure	2,20
Titansäure	Spur
Magnesia	0,30
Kalk	0,20
Kohlensäure	0,24
Quarzsand	20,00
	99,94

Digitized by Google

Die Vanadinsäure scheint darin im Zustande des von Berzelius beschriebenen Phosphats, $2.VdO_3, 3.PO_5$, enthalten zu sein. Der Verf. fand auch immer Vanadinsäure in den phosphorsäurehaltigen Eisenmineralien.

Es enthält nach dem Verf.:

	p.C.		
Thon von London	0,023	Vanadinsäure.	
„ „ „	0,056	„	
Gault von Sussex	0,046	„	
„ „ „	0,070	„	
Weisser Thon von Ypres in Belgien	0,033	„	
Glimmerschiefer (Engl.)	0,40	„	(viel Phosphors.)
Rother Hämatit	0,92	„	„ „
Vanadinocher (Sachsen)	1,62	„	„ „
„ „	1,90	„	„ „
Mehrere Thone und Eisenoxyde	unbestimmte Menge.		

5) Ueber den Kohlensäuregehalt der Luft.

Aus Versuchen, welche Mène (Compt. rend. t. LVII, p. 155) seit Juli 1862 über die Menge der Kohlensäure in der Atmosphäre gemacht hat, ergeben sich folgende Schlüsse:

1) Die Menge der Kohlensäure in der Luft ist während eines Jahres nicht immer dieselbe.

2) Im December und Januar ist die Menge fast gleich, sie steigt im Februar, März, April und Mai, nimmt im Juni und August wieder ab, wächst nun abermals von September bis November und erreicht im October das Maximum.

3) Während der Nacht enthält die Luft stets mehr CO_2 als am Tage.

4) Es scheint auch die Menge während eines Tages kleinen Schwankungen zu unterliegen, denn man beobachtet gegen Mittag eine kleine Vergrösserung.

5) Nach einem Regen ist sie immer in grösserer Menge in der Luft vorhanden als vorher.

Digitized by Google

X.

Beiträge zur Erkenntniss der Zusammensetzung und Bildung des Torfes.

Von

Dr. **Justus Websky.**

(Bericht aus dem Laboratorium des Dr. Sonnenschein in Berlin).

Sämmtliche Torfe sind Ueberreste von Pflanzen, die theils in Folge ihrer eigenen Beschaffenheit, theils in Folge der Localität auf der sie sich entwickeln, nach ihrem Absterben nur einer unvollkommenen Zersetzung unterliegen. Es ist nun der Zweck des ersten Theils dieser Arbeit zu zeigen, wann die Umbildung der Pflanzen in Torf beginnt dann, in welcher Weise, und unter Bildung welcher Producte sie fortschreitet, endlich ob dieselbe Grenzen hat und welche dieselben sind.

Das erste Erforderniss, um dieser Arbeit eine sichere Grundlage zu geben, ist, einen festen Ausgangspunkt zu haben, und dieser Ausgangspunkt kann natürlich nur die Pflanze sein, aus der der Torf entsteht. Schon hier stellt sich eine bedeutende Schwierigkeit entgegen, denn noch ist man nicht einig, welche Pflanze man als Urpflanze annehmen soll, ob diese für alle Torfe dieselbe sei, oder ob mehrere Pflanzen gemeinschaftlich dazu beitragen. Alle, die sich mit dem Studium von Torfmooren beschäftigt haben, geben zu, dass den *Sphagnum*-Arten entschieden eine äusserst wichtige Stelle eingeräumt werden muss, sie geben zu, dass manche Torfe, die sogenannten Moostorfe ganz aus ihnen bestehen. Weniger klar ist diess bei dem sogenannten schwarzen Torf des Hochmoores, den besonders Griesebach entschieden für ein Zersetzungsproduct von *Calluna vulgaris* erklärt. Ich schliesse mich der entgegengesetzten Meinung an und behaupte, dass in allen Torfen, die ich gesehen, *Sphagnum* die Hauptpflanze ist, dass alle übrigen mit ihm zusammen in Torfmooren lebenden Pflanzen von

Digitized by Google

untergeordneter Bedeutung für die Bildung des Torfes sind, und dass ohne sie kein Torfmoor vegetiren, oder sich gebildet haben kann; wenn ich auch zugeben muss, dass Proben von Torf aus dem Hundsmühler-Moor so viel Reste von *Calluna vulgaris* enthalten, dass sie entschiedenen Einfluss auf den Brennwerth und die Aschenbestandtheile dieses Torfes hatten. Die Beweise meiner Annahme liegen in meiner Arbeit, und am Schlusse werde ich sie zusammenfassen; aber ich musste diese Ansicht vorausschicken, weil auf ihr der Plan meiner Arbeit beruht.

Die beigefügte Tabelle A giebt sämmtliche mir bekannte Analysen der organischen Bestandtheile von Torfen, zu denen ich noch diejenigen hinzugefügt habe, welche mir wichtig schienen, so weit es die mir zu Gebote stehenden Mittel erlaubten, nebst der organischen Zusammensetzung von *Sphagnum*, da ich es für gewagt hielt, dafür die Formel der Holzfaser anzuwenden.

Tabelle B enthält dieselben Analysen, der leichteren Uebersicht wegen so berechnet, dass der Kohlenstoffgehalt immer = 100 angenommen ist.

Der Gang meiner organischen Analyse war stets folgender:

Aus den zu untersuchenden Torfen wurde wo möglich an Ort und Stelle ein homogenes Stück ausgesucht, welches am entschiedensten den Character der ganzen Masse repräsentirte, dasselbe möglichst fein wenn es ging, gepulvert und von diesem Pulver die zur Analyse nöthige Menge genommen. Aus den Moostorfen und Pflanzen, die sich nicht pulvern liessen, konnten nur passende Stücke ausgelesen werden.

Das an seinen beiden Enden offene Verbrennungsrohr wurde nur ungefähr ⅔ seiner Länge mit Kupferoxyd gefüllt, ein Drittel am hintern Ende blieb vollkommen frei.

Mit diesem Ende war ein mit Sauerstoffgas gefüllter Gasometer verbunden, welches zur Vermeidung von Chlor aus chlorsaurem Kali ohne Anwendung von Braunstein bereitet und vor dem Gebrauch durch Durchleiten durch Schwefelsäure, ein Chlorcalcium- und Kalirohr gereinigt wurde. Zuerst wurde das Verbrennungsrohr unter stetem

Digitized by Google

Durchleiten von Sauerstoff erhitzt, dann nach Austreibung alles Wassers, das Chlorcalciumrohr, der Kaliapparat und das Kalichlorcalciumrohr vorgelegt und nun in den hinteren von Kupferoxyd freien Theil der Röhre, die für einen Augenblick geöffnet wurde, die Substanz noch warm vom Trocknen hineingeschoben und der Apparat sogleich wieder geschlossen.

Auf diese Weise war ich sowohl sicher, dass sich in dem Verbrennungsrohr keine Feuchtigkeit befand und dass meine Substanz, was bei der äusserst hygroskopischen Beschaffenheit derselben sehr wichtig war, vollkommen trocken in das Rohr hineinkam. Der zu verbrennende Torf befand sich entweder in einem Porcellanschiffchen oder wurde, wie z. B. die Pflanzen oder die sehr voluminösen Moostorfe in ein kurzes Glasrohr gestopft und so in das Rohr hineingeschoben. Dieses wurde danach unter stetem Durchleiten von Sauerstoff, langsam von vorn nach hinten, mit Hülfe des Sonnenschein'schen Gasapparates erhitzt, bis die Substanz erst unter langsamer Destillation, später unter Glühen vollständig verbrannt war, was man vorzüglich an der Farbe der Asche erkennen konnte. Nach dem Erkalten der Röhre wurde das Schiffchen oder Röhrchen herausgezogen, und die zurückgebliebene Asche gewogen, was mir sehr wichtig erscheint, weil man selten eine vollständige Uebereinstimmung mit den vorhergemachten grösseren Aschenbestimmungen findet.

Die Stickstoffbestimmungen wurden nach der Methode von Varrentrapp und Will mit Natronkalk ausgeführt, das gebildete Ammoniak in ein gemessenes Volumen titrirte Schwefelsäure geleitet und theils mit einer titrirten Kalilösung, theils aber auch, um die Genauigkeit der Methode zu prüfen, als Ammoniumplatinchlorid bestimmt. Sämmtliche zu analysirenden Substanzen wurden bei 100° getrocknet.

Folgende Analysen wurden auf diese Weise ausführt.

Nr. 1. Analyse von Sphagnum.

Das zu dieser Analyse genommene Sphagnum wurde im Juni in einem sehr kräftig vegetirenden Torfmoore im

Digitized by Google

Grunewald bei Berlin gesammelt, wo diese Pflanze beinahe allein mit wenigem Wollgrase und Binsen untermischt die ganze Oberfläche des Moors mit einem dichten Filze bedeckte.

Sie gab folgende Resultate:

Substanz = 0,185
Gab: Kohlensäure = 0,324 = 0,0883 C.
Wasser = 0,1031 = 0,0114 H.
Asche = 0,008

Substanz zur Stickstoffbestimmung wog:
0,986.
Gab: Stickstoff = 0,0115
C = 49,88
H = 6,54
O = 42,42
N = 1,16

Nr. 3. Analyse von leichtem Torf.

Dieser Torf ist gestochen im Grunewald und bildete nach Hinwegnahme der obersten zusammenhängenden Decke der lebenden Pflanzen die erste Lage. Er war im feuchten Zustande rothbraun, leicht zerreiblich und schien sehr verändert, nahm jedoch getrocknet wieder eine grosse Festigkeit der einzelnen Fasern an und erschien jetzt als eine verworrene Masse von Sphagnum, durchzogen von einigen leicht erkennbaren Wurzeln und Stengeln von Wollgras, hatte eine hellbraune Farbe und war leicht.

Die Analyse gab folgende Resultate:

Substanz = 0,1968
Kohlensäure = 0,3577 = 0,0975 C.
Wasser = 0,105 = 0,0116 H.
Asche = 0,0031

Substanz zur Stickstoffbestimmung
2,000.
Gab: Stickstoff = 2,0212
C = 50,33
H = 5,99
O = 42,63
N = 1,05

Digitized by Google

Nr. 4. Analyse von leichtem Torf.

Dieser Torf ist von den Hochmooren des Oberharzes, 2500 Fuss über der Nordsee gestochen, der leichteste der dort gefundenen Torfe, besteht fast nur aus Sphagnum, scheint sehr unzersetzt, und ist von hellbrauner Farbe.

Die Analyse gab folgende Resultate:

Substanz = 0,3813
Kohlensäure = 0,7071 = 0,1928 C
Wasser = 0,1984 = 0,022 H
Asche = 0,0023

Substanz zur Stickstoffbestimmung wog:
1,441.

Gab: Stickstoff = 0,0111
C = 50,86
H = 5,80
O = 42,57
N = 0,77

Nr. 17. Analyse eines ziemlich leichten Torfes.

Dieser Torf war von der geringsten Sorte des Linumer Torfstiches und liegt hier tiefer als die gute schwarze Sorte, er ist dunkel rothbraun, sehr zersetzt, aber beim Trocknen leicht zerreiblich geblieben und durchzogen von den einer unkenntlich machenden Zersetzung stets kräftig widerstehenden Wurzeln des Wollgrases. Durch Druck erhielt er keine glatte oder glänzende Oberfläche.

Die Analyse gab folgende Resultate:

Substanz = 0,2598
Kohlensäure = 0,45 = 0,1227 C
Kohlenstoff als Kohlensäure in Asche enth. = 0,0003
0,1230
Wasser = 0,1217 = 0,0135 H.
Asche = 0,053

Substanz zur Stickstoffbestimmung wog:
1,468.

Digitized by Google

Gab: Stickstoff = 0,03675
C = 59,71
H = 5,27
O = 32,07
N = 2,95

Nr. 19. Analyse eines schwarzen Torfes.

Dieser Torf ist aus den Hochmooren Oldenburgs, ganz schwarz, fest und hart. Enthält noch deutliche Spuren von Sphagnum, aber auch von Calluna vulgaris, und zwar ist es der einzige Torf, den ich von dieser Beschaffenheit erhalten konnte. Durch Druck nahm seine Oberfläche eine wachsartige Politur an.

Die Analyse gab folgende Resultate:
Substanz = 0,2712
Kohlensäure = 0,5785 = 0,1578 C
Wasser = 0,135 = 0,015 H
Asche = 0,0067

Substanz zur Stickstoffbestimmung:
1,348.
Gab: Stickstoff = 0,021
C = 59,70
H = 5,70
O = 33,04
N = 1,56

No. 20. Analyse eines schwarzen Torfes.

Dieser Torf war schwarz, hart und sehr schwer. Die geschätzteste Sorte des Linumer-Moors, schwer zu pulvern, in feuchtem Zustande schmierig, trocken zusammengebacken und eine feste Masse bildend, nimmt durch Druck leicht eine glänzende Oberfläche an, enthält noch so viel Sphagnum-Ueberreste, dass seine Bildung daraus nicht zu verkennen ist. Er liegt jetzt im Linumer Moor obenauf unter der Bunkerde, bildet aber eigentlich die mittlere Schicht.

Die Analyse gab folgende Resultate:

Digitized by Google

Substanz = 0,2728
Kohlensäure = 0,522 = 0,1423 C
Wasser = 0,1137 = 0,0126 H
Kohlenstoff aus der Kohlensäure der Asche = 0,0004
Asche = 0,0343

Substanz zur Stickstoffbestimmung wog: 1,733.

Gab: Stickstoff = 0,0511
C = 59,71
H = 5,27
O = 32,07
N = 2,95

Nr. 28. Analyse eines braunen schweren Torfes.

Dieser Torf ist die beste und schwerste Sorte der im Oberharz gewonnenen Torfe, dunkelbraun, sehr schwer und dicht. Die geringen Reste von Pflanzen zeigen doch noch deutlich seinen Ursprung von Sphagnum; von Calluna findet sich in ihm keine Spur. Durch Druck nimmt er leicht eine Art von Politur an.

Die Analyse gab folgende Resultate:

Substanz = 0,4015
Kohlensäure = 0,9023 = 0,2461 C
Wasser = 0,241 = 0,0267 H
Asche = 0,008

Substanz zur Stickstoffbestimmung wog: 2,48.

Gab: Stickstoff = 0,0350
C = 62,54
H = 6,81
O = 29,24
N = 1,41

Die weiteren leider sehr dürftigen Nachrichten über die äussere Beschaffenheit der in der Tabelle enthaltenen Torfe sind:

Nr. 2. Analyse eines äusserst leichten, keine Spuren von Zersetzung zeigenden Torfes, welcher als ein filzartiges Gewebe von Sphagnum erschien.

Digitized by Google

Nr. 5. Analyse eines feinen lockeren fast nur aus Pflanzenresten bestehenden Torfes.

Nr. 7. Analyse eines lockeren rothbraunen Torfes.

Nr. 10. Eines braunen schweren Torfes.

Nr. 13. Analyse eines ziemlich leichten Torfes.

Nr. 23, 24 u. 25. Analyse dreier schwerer schwarzer alter Torfe.

Nr. 26. Analyse eines schweren schwarzen Torfes mit einigen Pflanzenresten.

Nr. 27. Analyse eines etwas weniger zersetzten Torfes mit wenigen Pflanzenresten.

Nr. 29. Analyse eines sehr dichten schweren Torfes.

Von den übrigen Nummern ist mir nichts Näheres bekannt.

Die Beantwortung der ersten Frage: „Wann beginnt die Umwandlung der Pflanzen in Torf", ist leicht; sie beginnt wie die bedeutende Differenz der Wasserstoffwerthe der Analyse Nr. 1 (Sphagnum) und der Analyse Nr. 3 (1. Torfschicht desselben Moors) zeigen, sobald die Pflanze abstirbt, zusammenfällt, und sich nun stets mit Wasser in Berührung befindet. Analyse Nr. 2 bestätigt diese Behauptung, da Walz anführt, dass es der jüngste, nur aus scheinbar unzersetzten Moosen bestehende Torf gewesen sei.

Die zweite Frage: „In welcher Weise und unter Bildung welcher Producte die weitere Zersetzung vor sich geht", wage ich in folgender Weise zu beantworten, indem ich mich streng an die in der Tabelle aufgestellte Reihe von Analysen halte.

Gleich nach dem Absterben der Pflanze tritt eine Bildung von Grubengas C_2H_4 ein, wahrscheinlich begleitet von einer nur geringen Bildung von Wasser, angezeigt durch die bedeutende Abnahme von Wasserstoff in Analyse 2, 3, 4, bei geringer Abnahme des Sauerstoffs in diesen Analysen, ja sogar scheinbare Zunahme desselben in Analyse 2. Der bedeutenden Abnahme des Sauerstoffs in Analyse 5 begleitet von einer gleichfalls bedeutenden Abnahme des Wasserstoffs nach zu urtheilen, scheint sich jetzt die Bildung von Wasser zu mehren, während die Bildung von Kohlenwasser-

Digitized by Google

stoff noch fortbesteht. Schon Analyse 6 und 7 zeigen einen scheinbaren Stillstand, der durch eine sich ausgleichende Bildung von Wasser mit der jetzt mit in der Zersetzung auftretenden Kohlensäure hervorgebracht wird. Aber schon Analyse 7, weit besser 8 beweist durch die schnelle Abnahme des Sauerstoffs und relative Zunahme des Wasserstoffs die jetzt sich mehrende Bildung von Kohlensäure, deren gleichmässiges Fortschreiten immer begleitet von einer ihr entsprechenden Wasserbildung wir bis Analyse 14 verfolgen können. Analyse 14—16, 18—20 und 23 gleichen sich auffallend, es scheint hier eine Art Stillstand zu sein; und wenn man überhaupt eine Grenze der Umwandlung der Pflanzen in Torf annehmen wollte, so müsste dieselbe hier sein, was auch annähernd mit der Annahme von Regnault und Mulder übereinstimmt. Von nun an beginnt die Zersetzung des Torfes, mit anfänglich langsamer, später rascherer Bildung von Kohlensäure, die jetzt nicht mehr von einer ihr entsprechenden Wasserbildung begleitet ist. Daher sind die folgenden Torfe bedeutend reicher an Wasserstoff und arm an Sauerstoff, was sich auch schon deutlich beim Verbrennen derselben durch die den Kohlenwasserstoffverbindungen eigenthümlichen gelben russenden Flammen zeigt. Analyse 28 und 29 zeigen durch die bedeutende Abnahme des Sauerstoffgehalts, dass der Torf eine Veränderung zu erleiden beginnt, die ihm bald seine specifischen Eigenschaften rauben muss.

Analyse 9 habe ich ausgelassen, ihr Wasserstoffwerth ist so gering, wie bei keiner anderen.

Analyse 13 hat entschieden einen zu hohen Wasserstoffwerth, denn er ist höher wie alle vorher und nachher genannten; auch bemerke ich, dass, wenn man annimmt, dass der Wasserstoffwerth 2 p.C. zu hoch gefunden ist, und diese 2 p.C. dem Sauerstoff hinzufügt, diese Analyse ein vortreffliches Uebergangsglied an derselben Stelle, wo sie jetzt steht, bilden würde, während sie so auf keine Weise einzureihen ist.

Analyse 17 scheint nicht in die Reihe zu passen, allein ½ p.C. Kohlenstoff mehr würde ihr eine ihrem Wasserstoffwerthe gemässe Stelle geben. Das sehr zersetzte Ansehen

Digitized by Google

dieses Torfes stimmt vollkommen mit seinem hohen Wasserstoff und niederen Sauerstoffgehalt überein.

Ich mache auch darauf aufmerksam, dass die Differenzen in den Kohlenstoffwerthen in den Analysen 21, 22, 24 und 26 so gering sind, dass man sie, ohne der Genauigkeit zu schaden, umstellen kann, und dass dann sich die Reihe zum Beweise der nach und nach fortschreitenden Kohlensäurebildung noch günstiger stellen würden.

In einem lebenden Torfmoore bemerkte ich keine Gasentwickelung, wenn auch manche z. B. Scheerer eine lebhafte Bildung von Kohlensäure und Kohlenwasserstoff als beobachtet erwähnen. Es scheint mir auch mit Schwierigkeiten verknüpft, die etwa gebildeten Gase zu bemerken, aufzufangen und ihre richtige Zusammensetzung kennen zu lernen, da das Wasser eines lebenden Torfmoores vollständig von dichten Sphagnen bedeckt ist, und die etwa gesammelten Gase sicher mit den von den Pflanzen ausgehauchten verunreinigt sein würden.. Als ich jedoch im Juni 1857 auf dem Boden einer Fuss tiefen Torfgrube im Grunewalder Moor vergeblich nach Torf suchte, trotzdem die ganze Oberfläche mit dichten, wenn auch nicht sehr kräftigen Sphagnen bedeckt und der Torf schon vor 18 Jahren dort gestochen worden war, sondern eine geringe Menge eines feinen schwarzen Schlammes und ein lebhaftes Aufsteigen von Gasblasen bemerkte, so fing ich dieselben auf und unterwarf sie der Analyse. Ich bediente mich dazu eines Bunsen'schen Eudiometers und benutzte zur Berechnung die von ihm aufgestellten Tabellen.

Die Analyse gab folgende Resultate:

I. Bestimmung der freien Kohlensäure.

Gasvolumen	124,1 C.C.	Das Gasvolumen reducirt auf 0° und 1 M. Druck im trocknen Zustande = 74,70
Quecksilbersäule	93,8 Mm.	
Temperatur d. Luft	20,5°	
Barometerstand	760,9	
Temperatur des Quecksilbers im Barometer	18°	

Digitized by Google

Nach Absorption der Kohlensäure durch Kali:

Gasvolumen	120,4 C.C.	Reducirtes Gasvolumen 72,48
Quecksilbersäule	96,4 Mm.	
Temperatur d. Luft	19,4	
Barometerstand	760,5	
Temperatur des Quecksilbers im Barometer	20,5°	

Giebt 2,97 p.C. Kohlensäure.

II. Bestimmung der übrigen Gase.

Das Durchschlagen des elektrischen Funkens bewirkte in dem Gase keine Volumenverminderung, es war also kein oder nur äusserst wenig Sauerstoff neben einem brennbaren Gase vorhanden. Es wurde daher so viel Sauerstoff zugesetzt, als zu Wasser- und Kohlensäurebildung höchstens nöthig war, darauf der Funke durchschlagen gelassen und das jetzige Volumen abgelesen, und endlich die gebildete Kohlensäure nebst Wasser durch eine Kalikugel absorbirt

Gasvolumen	16,8 C.C.	Reducirtes Volumen = 20,05
Temperatur d. Luft	23,5°	
Barometerstand	768,0 Mm.	
Temperatur des Quecksilbers im Barometer	30°	
Quecksilbersäule	255 Mm.	

Nach Zusatz des Sauerstoffs.

Gasvolumen	36,2 C.C.	Reducirtes Gasvolumen 20,05
Quecksilbersäule	141,5 Mm.	

Nach dem Durchschlagen des Funkens.

Gasvolumen	27,9 C.C.	Reducirtes Volumen 13,55 C.C.
Quecksilbersäule	208 Mm.	
Temperatur	26°	

Nach Absorption der Kohlensäure und des Wasserdampfes durch eine Kalikugel.

Gasvolumen	21,1 C.C.	Reduc. Volumen 10,4.
Quekksilbersäule	237,5 Mm.	
Barometerstand	764 Mm.	
Temperatur im Barometer	26,5	

Digitized by Google

Durch die Verbrennung wurde das Gasvolumen um 6,50 C.C. vermindert und 3,51 C.C. Kohlensäure gebildet. Hiervon sind noch die ursprünglich im Gase vorhandenen 2,97 p.C. oder 0,23 C.C. abzuziehen bleibt 3,28 C.C. Kohlensäure. 1 Volumen Sumpfgas mit 2 Volumen Sauerstoff verbrannt giebt 1 Vol. Kohlensäure und 2 Vol. Wasserdampf. Unter der Voraussetzung, dass das verbrannte Gas reines Sumpfgas gewesen sei, musste sich die gebildete Kohlensäure zu den verschwundenen Gasvolumen wie 1 : 2 verhalten; die Zahlen 3,28 und 6,50 verhalten sich aber wirklich nahe wie 1 : 2.

Das untersuchte Gas bestand also in 100 Theilen aus

Kohlensäure	2,97
Sumpfgas	43,36
Stickstoff	53,67
	100,00

Eine Wiederholung der Analyse gab fast dasselbe Resultat.

Zu meinem Erstaunen stimmte diese Analyse ziemlich genau mit der eines Gasgemenges, welches Bunsen in einem Teiche zu Marburg auffing. Es hatte nach Abzug von einer geringen Menge Kohlensäure folgende Zusammensetzung: *)

48,5 Grubengas
51,5 Stickstoff.

Man sieht also, dass in diesen beiden Fällen, wo eine viel vollständigere Zersetzung der organischen Verbindungen stattfindet, zu gleicher Zeit eine bedeutende Entwickelung von Grubengas entsteht.

Diese Ansicht findet auch noch ihre Bestätigung in der von Petzholdt ausgeführten Analyse eines Teichschlammes, nach welchem dieser folgende Zusammensetzung hat: **)

58 C 2,1 H 39,0 O

sich also durch seinen äusserst geringen Wasserstoffgehalt entschieden von allen Torfen unterscheidet.

Als letzter organischer Bestandtheil bleibt uns noch

*) R. Bunsen's Gasom. Methoden p. 106.
**) Dies Journ. XVIII, p. 344.

Digitized by Google

der Stickstoff übrig, der, wie es scheint bei der Torfbildung eine ziemlich indifferente Rolle spielt. Während ein Theil desselben, der wahrscheinlich in sehr löslicher Form in den Pflanzen enthalten ist, gleich im Anfange der Zersetzung als freier Stickstoff der Gasanalyse gemäss, verschwindet, scheint ein anderer Theil um so fester gebunden zu sein und nimmt, bei der Verringerung der anderen Bestandtheile, mit dem älter werdenden Torfe zu. Dass derselbe aber in sehr unlöslichen Verbindungen vorhanden ist, findet auch noch darin seine Bestätigung, dass Torf als Düngemittel angewendet, stets nur geringe Erfolge hervorbringt, trotz seines nicht unbedeutenden Stickstoffgehalts.

Einiger Beachtung werth scheint es mir zu sein, dass aschenreiche Torfe stets einen höheren Gehalt an diesem Gase zeigen als aschenarme unter ähnlichen Verhältnissen; ich mache auf folgende Analysen der Tabelle A aufmerksam.

Analyse 3 gegen 4, Analyse 13. gegen 17., Analyse 20 und 22 gegen 19, 28 und 29. Als Erklärung dafür könnte wohl dienen, dass der Stickstoff als Mitglied von Verbindungen mit saurem Charakter durch die Gegenwart vieler starker Basen in aschenreichen Torfen zurückgehalten wird. Leider sind umfangreichere Vergleiche bei der geringen Anzahl von Stickstoffbestimmungen nicht möglich. Auch Regnault fand in einem aschenreichen Torfe 2,4 p.C. Stickstoff.

Schon Reinsch beobachtete, dass sich beim Einäschern der Torfe ein deutlicher Geruch nach Cyan bemerkbar mache, und versuchte die Anwendung desselben zur Darstellung von Ferrocyankalium, wobei wenigstens die Bildung desselben nachgewiesen wurde. Ich kann diese Beobachtung nur bestätigen und füge hinzu, dass meist am Ende der Einäscherung dieser Geruch am intensivesten hervortritt.

Nachdem ich, wie ich glaube, die mir in Betreff der organischen Bestandtheile des Torfes gestellten Fragen genügend beantwortet habe, gehe ich zu den unorganischen über, die mir einer ebenso ausführlichen Beachtung werth zu sein scheinen, nicht allein ihrer selbst willen, sondern

Digitized by Google

auch, weil auch sie Aufschluss über die Bildung des Torfes geben können.

Leider ist die Zahl der genauen Analysen von Torfaschen um so geringer, als sie zeitraubender sind; besonders da gerade die Bestimmung derjenigen Körper, die, wenn auch nur in geringer Menge in der Torfasche vorhanden, daher für den Techniker ohne Werth, doch für die wissenschaftlichen Erörterungen äusserst wichtig sind, von den meisten Analytikern unterlassen worden ist.

Was die Aschenmenge betrifft, so zerfallen die Torfe in aschenarme und aschenreiche. Aschenarme nennt man solche, deren Aschengehalt 0,5 p.C. — 3,5 schwankt, und zwar sind diess meist die Torfe der sogenannten Hochmoore, d. h. solche, die entweder in einer bedeutenden Höhe, über der Meeresfläche auf Gebirgen aufliegen oder jene ausgedehnten Moore Norddeutschlands bilden, und zwar aus leicht erklärlichen Gründen, die ich später erörtern werde. Aschenreich sind meist die Torfe, welche die kleinern Becken der Ebene ausfüllen. Ihre Aschenmenge kann zwischen 5 und 50 schwanken, wohl für jede dazwischen liegende Zahl würde sich ein Repräsentant in den zahlreichen Aschenbestimmungen finden. Man kann dafür kaum eine bestimmte Grenze angeben. Im Linumer Torf z. B. befindet sich eine Bank von äusserst feinpulverigem Kalk, offenbar entstanden aus der Zersetzung angeschwemmter Süsswassermuscheln, die doch noch so von Sphagnum- und Wollgraswurzeln durchzogen ist, dass sie gestochen und getrocknet angezündet werden kann, und selbst fortbrennt; obgleich sie höchstens 20 p.C. organischer Substanzen enthält.

Eine ähnliche Erscheinung findet sich auch in dem Torfmoore von Nimkau bei Breslau, wo eine Mergelbank, gewiss eine Anschwemmung der nahen Oder, in Ziegelform gestochen, getrocknet, angezündet und nachdem sie ganz zu einem feinen grauen Pulver zerfallen, als geschätztes Düngemittel verkauft wird. Ich werde mich daher mit der Anführung der Aschenmengen von den Torfen, deren Analysen vorliegen, begnügen. In den folgenden Tabellen finden sich die Resultate sämmtlicher von mir gemachten Analysen, zusammengestellt mit allen mir bekannten von

Digitized by Google

andern Analytikern angeführten. Aeltere Arbeiten wie die von Lampadius, Berthier habe ich wegen der mangelnden Bestimmung der Alkalien nicht vollständig aufgeführt. Die Analysen von Jäkel scheinen sehr genau; die von Walz enthalten niemals Magnesia, und ich kann nicht läugnen, dass mich deren vollständige Abwesenheit befremdet. Meine eigenen sind nach folgendem Gange gemacht:

Die Pflanzen und Torfe wurden in einer Platinschaale vollkommen eingeäschert, und die Asche gewogen, eine andere kleinere Portion bis 110° getrocknet, eingeäschert und beide Aschenbestimmungen nach Abzug des hygroskopischen Wassers verglichen und das Mittel davon angenommen. Kleine Differenzen fehlen selten. Ueberhaupt leiden alle Aschenbestimmungen an grosser Ungenauigkeit. Beim Ausglühen der Aschen wird die kohlensaure Kalkerde in unbestimmbaren Verhältnissen kaustisch und eine Restitution der entwichenen Kohlensäure mit kohlensaurem Ammoniak war in den meisten Fällen nicht möglich, da dann stets ein Entweichen von Schwefelammonium beobachtet wurde ebenso unthunlich ist die vollständige Kausticirung des Kalkes über dem Gebläse, weil bei dieser Temperatur die Alkalien schon flüchtig werden und die Aschen meist zusammenschmelzen. Genauere, Zeit raubendere Bestimmungen sind bei der geringen Wichtigkeit des Gegenstandes nicht gemacht worden, sondern ich habe die Kohlensäure in meinen Analysen stets aus dem Verluste bestimmt. Die erhaltene Asche wurde fein gepulvert und möglichst gleichförmig gemacht.

Ein Theil der Substanz, 1—2 Grm. wurden darauf mit Salzsäure zur Trockne abgedampft, die unlöslich gewordene Kieselsäure mit den übrigen in Salzsäure unlöslichen Stoffen abfiltrirt, die durchgelaufene Flüssigkeit jetzt mit einem geringen Ueberschuss von Ammoniak versetzt, der entstandene Niederschlag schnell abfiltrirt und mit oxalsaurem Ammoniak der Kalk gefällt. Dieser wurde abfiltrirt, gefällt und mit den nöthigen Vorsichtsmassregeln als kohlensaurer Kalk bestimmt. Zur Trennung der Alkalien von der Magnesia bediente ich mich verschiedener Methoden. Die Trennung durch essigsauren Baryt bietet das Unangenehme

Digitized by Google

dass schwefelsaurer Baryt von essigsauren Lösungen äusserst schwierig abzufiltriren ist. Die Methode mit kohlensaurem Silberoxyd von Dr. Sonnenschein*) musste ich zur vollständigen Trennung von vieler Magnesia und sehr wenigen Alkalien öfter wiederholen. Die Methode, die Chlormetalle mit überschüssiger Oxalsäure zu glühen giebt sehr gute Resultate, aber leicht erhält man eine Spur kohlensauren Baryt mit in die Lösung. Dieser Nachtheil kann durch Abdampfen vermieden werden. Sehr gut scheint mir die Trennung durch phosphorsaures Ammoniak zu sein. Die überschüssige Phosphorsäure wird durch Zusatz von essigsaurem Bleioxyd entfernt, und der Ueberschuss von diesem mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Die abgeschiedene Magnesia wurde stets als pyrophosphorsaure Magnesia bestimmt. Die abgeschiedenen Chloralkalien wurden zusammen gewogen, das Kali mit überschüssigem Platinchlorid gefällt, und das Natron aus der Differenz bestimmt. Der mit Ammoniak erhaltene Niederschlag wurde geglüht, gewogen, in Salzsäure gelöst, Spuren von Kieselsäure abfiltrirt und mit Weinsteinsäure und überschüssigem Ammonik versetzt. Es entstand bei den Pflanzenaschen ein geringer Niederschlag von phosphorsaurer Kalkerde, bei den Torfaschen dagegen meist ein Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, derselbe wurde abfiltrirt, geglüht und bestimmt; zu der durchgelaufenen Flüssigkeit wurde zur Fällung der noch vorhandenen Phosphorsäure Magnesiamixtur im Ueberschuss zugesetzt, der entstandene Niederschlag abfiltrirt und das Eisen mit Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium gefällt, abermals gelöst, oxydirt, gefällt, geglüht und als Eisenoxyd gewogen. Bei den Torfaschen habe ich die Thonerde stets nur aus der Differenz berechnet, wobei ich allerdings einen kleinen Fehler, bedingt durch die zwar unbedeutende Löslichkeit der phosphorsauren Kalkerde in Ammoniaksalzen, nicht vermeiden konnte. Bei der Aschenanalyse der Pflanzen habe ich der Wichtigkeit der Thonerde wegen die vom Eisen abfiltrirte Flüssigkeit stets eingedampft, den Rückstand bis zur vollständigen Zerstörung

*) Pogg. Ann. XXIV, p 313.

Digitized by Google

der Weinsteinsäure geglüht, dann in Salzsäure gelöst, mit Schwefelammonium die Thonerde und dann mit Oxalsäure den etwa noch vorhandenen Kalk gefällt, der stets nur wenige Milligramme betrug. Der in Säuren unlösliche Theil der Asche wurde zur Bestimmung der löslichen Kieselsäure wiederholt mit kohlensaurem Natron ausgekocht, der Rückstand gewogen. Manchmal wurde auch dieser noch zur näheren Bestimmung mit saurem schwefelsauren Kali geschmolzen. Kleine Mengen von phosphorsaurem Kalk und Thonerde, die sich beim Abdampfen der die Alkalien enthaltenden Flüssigkeit abschieden, wurden abfiltrirt, gewogen, qualitativ bestimmt und der Hauptmasse zugefügt.

Eine andere ungefähr gleich grosse Menge Asche wurde mit Wasser und einigen Tropfen Salpetersäure vollständig ausgezogen, die im Filtrat enthaltene Salzsäure theils als Chlorsilber gefällt, theils titrirt. Nach Entfernung des überschüssig zugesetzten Silbers wurde die Schwefelsäure bestimmt. Ich kann nicht läugnen, dass bei der Bestimmung der Schwefelsäure manche Unrichtigkeiten vorgekommen sein können, weil man nie sicher sein kann, ob die Torfasche der zweiten Portion dieselbe Zusammensetzung hat wie die der ersten, bei Gegenwart von vielem Kalk ein stärkerer oder schwächerer Geruch nach Schwefelwasserstoff beim Ansäuren stets zu bemerken ist.

Ausserdem sind auch manche Torfe so reich an Schwefelverbindungen, die durch die Hitze zersetzt werden, dass ein grosser Theil des Schwefels schon beim Einäschern verloren geht. Da jedoch weder Kohlensäure noch SO_3 besonders bei aschenreichen Torfen, wo diese Fehler am leichtesten vorkommen von grosser Wichtigkeit, so sind sie eher zu übersehen.

Indem ich auch in diesem Theile meiner Arbeit von der Urpflanze ausgehe, beginne ich mit der näheren Betrachtung der Sphagnumasche.

Bei der Leichtigkeit, der grossen Oberfläche, der eigenthümlichen Structur der Sphagnen ist es schwer, dieselbe frei von anhängenden Substanzen zu bekommen, die natürlich, weil sie meist feuerbeständig sind, die Zusammensetzung der Asche sehr ändern. Analyse 1 in Tabelle C

Digitized by Google

giebt die Zusammensetzung der Asche von Sphagnum, welches ohne vorhergegangene Reinigung verbrannt wurde, daher die Menge in Säuren unlöslicher Bestandtheile; Analyse 2 ist die Asche von Sphagnum desselben Platzes, aber sorgfältig vorher ausgelesen, gewaschen und ausgeschüttelt, und doch zeigt die Analyse noch eine Menge fremder Beimengungen, und zwar ist die Hauptverunreinigung in diesen beiden Aschen, gemäss der Beschaffenheit des Fundortes, Sand.

Die Pflanzen für die 3. Analyse sind von einem andern Torfmoore, die Verunreinigung scheint hier mehr in Thon zu bestehen.

Eine ebenso grosse Ungleichheit wie diese 3 Analysen in ihrem Gehalt an Kalk, Thonerde, Eisenoxyd und in Säuren unlöslichen Bestandtheilen zeigen, eine ebenso vollständige Uebereinstimmung geben ihre Kali-, Natron-, Magnesia-, Chlor-, Schwefel- und Phosphorsäure-Bestimmungen, sie stehen einmal in allen drei Analysen stets unter sich in demselben Verhältniss, und nehmen ausserdem proportional mit der Abnahme jener Substanzen zu. Es scheint daher, dass das gefundene Kali, Natron, Magnesia, Chlor, Schwefel- und Phosphorsäure wahre Aschenbestandtheile von Sphagnum sind, während die Kalkerde, die Kieselsäure und das Eisenoxyd nur zum Theil darauf Anspruch machen können. Die Thonerde scheint mir in ihrer ganzen Menge ein zufällig hinzugekommener Bestandtheil zu sein, da ihr Vorkommen in Pflanzenaschen überhaupt nur im *Lycopodium complanatum*, vielleicht auch als Spur in *Calluna vulgaris* vom Fürsten Salm-Horstmar nachgewiesen worden ist*), sonst aber von Liebig entschieden verneint wird. Mit der Aschenanalyse von Wiegmann stimmt die meinige allerdings nur wenig überein, aber ich hielt es für meine Pflicht, sie mit anzuführen.

Bei einer kritischen Vergleichung der Pflanzen- und Torfaschen kann natürlich nur von den Bestandtheilen aus-

*) Dies Journ. XL, 302.

Digitized by Google

gegangen werden, deren Gegenwart nicht zufällig ist. Die Alkalien sind es daher vorzüglich, die unsere Aufmerksamkeit in Anspruch nehmen werden. Ein flüchtiger Ueberblick über Tabelle C und D genügt, um zu überzeugen, dass die Aschenverhältnisse in den Torfen nicht dieselben geblieben sind, wie in den Pflanzen.

Sphagnum ist, wie die Analyse zeigt, weder eine aschenarme Pflanze, noch enthält sie wenig Alkalien, wie viele geglaubt haben, die letzte Analyse giebt 30 p.C. davon, obgleich die Verhältnisse noch nicht die richtigen sind, sondern entschieden eine Verunreinigung durch Thon vorliegt. Betrachten wir jetzt die Analyse Nr. 5 (Analyse Nr. 3 in der Tabelle A). Es ist diess die Asche der ersten Schicht Torf nach Hinwegnahme der filzartigen Decke, die jeden wachsenden Torfmoor bedeckt, und die von den Wurzeln und Stengeln der lebenden Sphagnen gebildet wird. Dieser Torf ist aus demselben Grunewalder Moor, woher die Pflanzen zu Analyse Nr. 1 genommen und ungereinigt untersucht wurden. Der Unterschied zwischen beiden ist ein entschiedener. Beinahe sämmtliches Alkali, der grösste Theil der Schwefel- und Phosphorsäure, der Magnesia, der Kalkerde, mit einem Wort, aller zur Ernährung der Pflanze nothwendigen Bestandtheile ist verschwunden oder auf eine äusserst geringe Menge zurückgeführt. In demselben Verhältnisse hat natürlich die relative Menge der zufälligen Bestandtheile zugenommen. Wenn auch, um nichts unbeachtet zu lassen, die Aschenmenge von Nr. 5 um $\frac{1}{3}$ höher ist als von Nr. 1, so ist diess doch von keiner grossen Wichtigkeit; ausserdem muss auch noch in Rechnung gebracht werden, dass die organische Substanz der Pflanze auch in diesem Torfe schon durch das Entweichen von Grubengas (Analyse Nr. 3, Tabelle A) verringert worden ist.

Analyse Nr. 6 giebt die Zusammensetzung der Asche der nächsten 1 Fuss tiefer liegenden Torfschicht, die feucht jener ersten gleicht, trocken aber eine viel dunklere Farbe, ein Zeichen einer weiter fortgeschrittenen Zersetzung zeigt. Sie bestätigt die schon früher gemachte Beobachtung vollständig. Zwar ist ihr Gehalt an Alkalien ein doppelt so grosser, wie in der vorigen Asche, aber dafür ist ihre

Digitized by Google

Aschenmenge auch halb so klein. Ich mache darauf aufmerksam, dass in ihr im Gegensatz zu der Pflanze der Gehalt an Natron den an Kali überwiegt, eine Erscheinung, die wir später häufig sich wiederholen sehen werden.

Auch Analyse Nr. 14 (Analyse 3 der Tabelle A) giebt die Zusammensetzung der Asche eines Torfes, der sowohl seiner organischen Zusammensetzung nach, als auch wegen sonstiger Verhältnisse den oben angeführten gleicht, daher auch die Aehnlichkeit in der Zusammensetzung der Asche. Auffallend ist, dass der hohe Gehalt an Natron, bei gänzlichem Mangel an Magnesia und Chlor, zumal der letztere meist mit jenen zugleich eintritt und verschwindet.

Sehr interessant sind die Analysen Nr. 7 (Analyse 4 der Tabelle A) und Analyse Nr. 8 (Analyse 28 der Tabelle A) von den Aschen des leichtesten und des schwersten Torfes des Oberharzes. Beim Einäschern des ersten bleibt eine äusserst leichte, feine, gelblichweise Asche zurück, die noch vollkommen die Structur der Pflanze zeigt; fremde Beimengungen scheinen zu ihr nicht hinzugekommen zu sein. Ihre Zusammensetzung ist eine der vorigen Analyse völlig analoge: sehr wenig Alkalien, besonders im Vergleich mit der geringen Aschenmenge, der höhere Gehalt an Natron. Alles stimmt überein mit der Behauptung, dass schon vor der Zersetzung der organischen Substanzen, eine beinahe vollständige Auslaugung der Alkalien und der zur Ernährung der Pflanzen nothwendigen Substanzen stattfindet. Analyse Nr. 8, das entgegengesetzte Glied in Beziehung auf organische Zusammensetzung, zeigt in dem Gehalte seiner Asche an Kali beinahe genau dieselben Verhältnisse, nur Natron ist in geringerer Menge vorhanden, wenn man die Aschenmenge berücksichtigt. Dieser Torf schien übrigens mit eisenhaltigem Thon verunreinigt zu sein.

Bemerken muss ich hier, dass auch in so aschenarmen Torfen nie die geringste Uebereinstimmung in den anderen Aschenbestandtheilen sich vorfindet, was man zwar schon aus den hier angeführten Analysen, aber noch viel besser aus den Arbeiten von Lampadius ersehen kann, welche anzuführen jedoch zu umständlich sein würde. Auch die Analyse Nr. 9, einem bayerschen Gebirgstorfe, findet hier

Digitized by Google

ihren Platz, leider fehlt die Bestimmung der Alkalien. Analyse Nr. 13 stimmt auch vollständig mit den früher gemachten Beobachtungen überein, ebenso auch Nr. 12, die sich allerdings durch einen hohen Gehalt von Kali auszeichnet.

Eine eigene Gruppe bilden die Aschenanalysen Nr. 10 (Analyse Nr. 28 der Tabelle A) und Nr. 11, als Repräsentanten der Aschen der Torfe, welche eine bedeutende Ausdehnung in dem westlichen Theile Norddeutschlands erlangt haben. Die unverkennbaren Reste von Calluna, die sonst nicht vorkommen, die sich in ihnen befinden, machen sie schon interessant. Aber auch ihre Aschen zeichnen sich durch einen etwas höheren Alkaligehalt aus, besonders scheint Nr. 11 äusserst natronhaltig.

Die zweite Art Aschen, die der aschenreichen Torfe, sind in der Tabelle D zusammengestellt.

Das Einzige, was sie alle gemeinsam haben, ist der geringe aber immer nachzuweisende Gehalt an Alkalien, und auch bei ihnen zeigt sich wieder die Eigenthümlichkeit, dass der Natrongehalt beinahe stets den an Kali übertrifft. Auch die Phosphorsäure, der ich ihrer Wichtigkeit wegen als Düngmaterial stets die grösste Aufmerksamkeit gewidmet habe, zeigt so bedeutende Schwankungen, wie wir schon bei den aschenarmen Torfen gesehen haben, dass es unmöglich ist, irgend eine Uebereinstimmung zu entdecken. Es ist dagegen leicht, diese Aschen in gewisse Gruppen zusammenzustellen, wenn man ihren Hauptaschenbestandtheil als Eintheilungsgrund benutzt, welcher entweder Sand und Thon, oder Kalk, oder Eisen in Verbindung mit Schwefel ist.

Zu der ersten Gruppe gehören die Aschen Nr. 23, 26, 27. Nr. 15 bildet vielleicht den Uebergangspunkt zur nächsten Gruppe. Asche Nr. 23 ist die des Linumer leichten, rothbraunen Torfes, der am tiefsten liegt. Beim Behandeln mit Säuren entwickelt sich etwas Kohlensäure, der bedeutende Rückstand, mit saurem schwefelsauren Kali geschmolzen, lässt sich nur äusserst wenig aufschliessen; besteht also zum grössten Theil aus feinem Sande. Ihre Farbe ist hellgelb. Asche Nr. 27 ist die eines Torfes aus Nimkau, aus der Mitte eines ungefähr 12 Fuss tiefen Torflagers.

Digitized by Google

Sie hatte 56,97 p.C. unlösliche Bestandtheile. Zur besseren Erkenntniss kochte ich dieselben mit kohlensaurem Natron mehrfach aus, worin sich 10,02 p.C. Kieselsäure lösten. Der Rückstand wurde darauf mit saurem schwefelsauren Kali geschmolzen, ausgelaugt und es fanden sich dadurch 7,53 p.C. Eisenoxyd und Thonerde, und 3,71 p.C. Kieselsäure aufgeschlossen, ganz unlöslich waren 45,73 p.C. Der unlösliche Rückstand war also ein Gemenge von Sand und Thon. Asche Nr. 26 zeigt ähnliche Verhältnisse, während sich No. 15 durch seinen hohen Kalkgehalt schon der nächsten Gruppe nähert.

In der zweiten Gruppe der Torfe, wo Kalk den Hauptbestandtheil der Asche bildet, findet sich dieser, wenn er nicht als Gyps darin enthalten ist, mit einem organischen Bestandtheil des Torfes (Humussäure) chemisch verbunden, denn durch Schlemmen kann derselbe auf keine Weise entfernt werden, Salzsäure dagegen zieht ihn ohne Aufbrausen aus, auch erscheint die Asche dieser Torfe vollständig gleichmässig und äusserst fein. Die Analysen Nr. 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22 sind die Repräsentanten dieser Gruppe. Die Farbe ist dem verschiedenen Gehalt an Eisen gemäss sehr variirend, von der ganz weissen Asche des Stubendorfer schweren Torfes an bis zu der dunkelbraunen des Linumer schwersten.

Endlich bleiben uns noch die Torfe zu betrachten übrig, deren Asche sich durch den hohen Eisengehalt auszeichnet. Als Beispiele dienen die Aschen Nr. 24 und 26. Obgleich man nicht genau sagen kann, in welcher Schwefelverbindung sich das Eisen in den Torfen befindet, so ist es doch sicher, dass wir es mit einer solchen zu thun haben. Schon die Eigenthümlichkeit dieser Torfe, einmal angezündet auch ohne weitere Erhitzung oder Luftzug unter unerträglichem Geruch nach schwefliger Säure fortzubrennen. Die Gegenwart von mehr Schwefelsäure in der Asche, wie an den Kalk gebunden werden kann, und die bekannte Eigenthümlichkeit, dass aus diesen Torf bei Zutritt der Luft grosse Mengen schwefelsaures Eisenoxydul, gleichfalls unter Bildung einer übelriechenden Gasart effloresciren, beweisen die Gegenwart von einer Schwefelungsstufe des Eisens.

Digitized by Google

Nie jedoch wollte es mir gelingen, Schwefelkieskrystalle darin zu finden, während sich in an der Luft ausgesetzten Stücken viele bis 3 Linien lange Gypskrystalle fanden. Die Farbe der Asche war prachtvoll roth und mit weissen Pünktchen gemischt, die von kleinen entwässerten Gypskrystallen herrührten. Ich erwähne, dass Nr. 25 die einzige Torfasche ist, in der ich keine Phosphorsäure nachweisen konnte; auch habe ich nie eine Asche untersucht, die so reich an dieser Säure ist, wie die von Scheveningen, welche 34 p.C. phosphorsauren Kalk enthalten soll.

Wenn auch die Gegenwart vieler unorganischer Bestandtheile im Torf keinen Einfluss auf seine organische Zusammensetzung zu haben scheint, da dieselbe in aschenreichen und aschenarmen Torfen vollkommen dieselbe ist, so scheint es doch, als ob der Torf in seiner äusseren Erscheinung durch den verschiedenartigen Aschengehalt modificirt wird, und zwar in einer Weise, die es möglich macht, auf seine Aschenbestandtheile zu schliessen. Während z. B. die thon- und sandhaltigen Torfe ein rothbraunes pulvriges Ansehen zeigen und nie durch Druck eine glänzende Oberfläche annehmen, haben die an Kalk reichen Torfe eine schwarze Farbe, sind feucht schmierig, getrocknet sehr hart und nehmen leicht einen eigenthümlichen wachsartigen Glanz an, was sie übrigens auch mit den sehr schweren aschenarmen Torfen gemein haben. Eisenreiche Torfe sind leicht zu erkennen, ihr Geruch, ihr sehr verändertes Aeussere unterscheiden sie sehr von allen anderen Arten. Es wäre wohl einer Untersuchung werth, ob sich ihre organische Zusammensetzung nicht geändert hat.

Nur zwei Wege sind denkbar, durch die jene bedeutende Vermehrung der Aschenbestandtheile in den Torfen bewerkstelligt wird. Entweder kommen sie im Wasser aufgelöst mit dem Torfe in Berührung und werden durch einen chemischen Process zurückgehalten, oder sie werden als Staub vom Winde hineingeweht. Aschenreich sind nur die Torfe, welche jene kleinen Bassins in den Ebenen ausfüllen. Der Staub sammelt sich natürlich in diesen Vertiefungen, die stete Feuchtigkeit, die fliessartige Beschaffenheit der Sphagnen hindert, dass er wieder fortgeweht wird, selbst

Digitized by Google

wenn der immer wachsende Torf das Niveau der Ebene erreicht hat; natürlicherweise sind die Aschenbestandtheile dem umgebenden Erdreich analog. Die Torfmoore des Grunewaldes sind von bewaldeten Sandhügeln eingeschlossen, daher ist auch Sand der Hauptaschenbestandtheil, bald weniger, bald mehr abhängig von den stärkerem oder schwächerem Winde, oder zufälligen Veränderungen in der Umgebung, z. B. Abholzen eines schützenden Waldes. Das Moor von Nimkau, entschieden dadurch entstanden, dass die Oder bei einer Ueberschwemmung hier die fruchtbare Ackerkrume wegwusch, eine Vertiefung aushöhlte, deren Boden mit unfruchtbarem Sande bedeckt, und die mit stagnirendem Wasser gefüllt war, ist von einigermaassen fruchtbaren Feldern umgeben; daher bildet auch ein Gemenge von Thon und Sand den Hauptbestandtheil der Asche des Torfes. Da jedoch auch dieser Staub sehr fein ist, und wenn auch nicht chemisch, so doch mechanisch eng verbunden mit der Torfsubstanz ist, so kann man ihn, wie schon Dr. Meyer*) beobachtete, auch durch das sorgfältigste Schlemmen nicht davon trennen. Der Kalk kommt wahrscheinlich immer im Wasser aufgelöst, sei es als Gyps, sei es als kohlensaure Kalkerde in den wässrigen atmosphärischen Niederschlägen mit dem Torfe in Berührung und wird im letzten Falle wahrscheinlich als humussaurer Kalk gefällt und zurückbehalten, daher die gleichmässige feine Vertheilung. Das Eisen mag wohl als schwefelsaures oder kohlensaures Eisenoxydul den Torfen zurückgeführt und hier zu Schwefeleisen reducirt werden.

Aschenarm sind die Torfe, welche auf Gebirgen aufliegen oder in mächtiger Ausdehnung grosse Strecken Norddeutschlands bedecken. Die ersteren haben zur Unterlage meist schwer zersetzbares Gestein, aus dem der Regen nur wenig auswaschen kann, der Staub der Ebene reicht nicht zu ihnen hinauf und meist sind sie noch von schützenden Wäldern umgeben. Daher sind die 2000 bis 3000 Fuss über dem Meere liegenden Torfe des Harzes, des Fichtelgebirges, des Erzgebirges so ausserordentlich aschenarm. Die

*) Zeitschrift des Ingenieur-Vereins.

schon mehr Asche enthaltenden Torfe Norddeutschlands sind durch ihre Ausdehnung vor vieler Asche geschützt. Der meiste und schwerste Staub und Sand bleibt natürlich an den Rändern liegen, nur die feineren Theilchen gelangen bis in die Mitte des Moors. Auch das Wasser kann höchstens die Ränder dieser Flächen imprägniren, besonders da nur geringe Höhenunterschiede vorhanden sind.

Benutzen wir die ausgedehnten Arbeiten anderer Männer, unsere eigene Anschauung und diese Untersuchungen, so wird sich die Bildung des Torfes folgendermaassen erklären lassen:

Wenn sich an Orten deren Niveauverhältnisse dem Wasser keinen Abfluss gestatten, wie z. B. in den tieferen Stellen sandiger Ebenen, die durch ihren durchlassenden Untergrund mit grösseren Flüssen oder Seen communiciren oder an Orten, deren Unterlage für Wasser undurchdringlich ist, stehende Gewässer bilden, sei es in Folge von atmosphärischen Niederschlägen oder aus zufälligen Ursachen, und der Boden und das Ufer jener so unfruchtbar sind, dass gewöhnliche Wasserpflanzen, Schilf und Rohr etc. nicht genügend Nahrung zu ihrem Gedeihen finden können, so zeigt sich bald eine Art eigenthümlicher Moose, Sphagnum, die am Rande wurzelnd ihre langen Aeste nach der Mitte zu ausstrecken, vorausgesetzt, und dieser Umstand scheint von Wichtigkeit zu sein, dass sich die Wassermasse in steter Ruhe befindet und nur geringen Schwankungen unterworfen ist. Ist das Wasser seicht, so dass die Wurzeln dieser Pflanzen den Grund erreichen können, so schreitet die Vegetation schnell nach der Mitte zu fort, im umgekehrten Falle langsam. Im Herbste absterbend sinken diese Pflanzen unter die Oberfläche des Wassers bis auf den Grund, wo sie, sich schichtenweise über einander legend, die ersten Ablagerungen von Torf bilden. Nach und nach füllt der gebildete Torf das ganze Bassin aus, bis er über die Ränder hinausquillt, einem Schwamme gleich, der zur Vegetation das Sphagnen nöthige Wasser mit sich in die Höhe ziehend, während also die Oberfläche des Torfmoores eine dichte Decke lebender Pflanzen bedeckt, deren Ueppigkeit dann am grössten ist, wenn bereits keine Wasserfläche

Digitized by Google

mehr zu sehen ist, wirkt unter ihr auf die abgelagerten Schichten allmählich die Kraft der chemischen Zersetzung und bildet, wie die aufsteigende Reihe der Analysen der Tabelle A zeigt, nach und nach aus der Holzfaser der Sphagnen jenen braunen oder schwarzen Körper, der die Hauptbestandtheile der Torfe ausmacht. Diese Veränderung mag aus unbekannten Ursachen manchmal schneller, manchmal langsam vor sich gehen, sicher ist kein Grund vorhanden, der uns bewegen könnte zu glauben, dass die schwarzen homogenen Torfe eine andere Urpflanze haben als die fasrigen Moostorfe, besonders da der Fundort jener, und die noch erkennbaren Pflanzenreste die Ansicht einer gleichen Entstehung entschieden unterstützen, in den meisten Fällen keine andere zulassen.

Beweise aber für die anfängliche und alleinige Bildung aller Torfe aus Sphagnum wird die Betrachtung folgender Umstände geben.

Wie war es möglich, dass sich in Gewässern, die sowohl ihrer Entstehung als auch ihrer Unterlage gemäss arm sind an allen für das Gedeihen der Pflanze nothwendigen anorganischen Körpern sich eine so reiche Vegetation einer so aschen- und alkalienreichen Pflanze bilden konnte? Diese Frage wurde auf ausgezeichnetste Weise von Griesebach gelöst, welcher bewies, dass die Zellenbildung des Sphagnum von einer Beschaffenheit ist, die es ihm möglich macht, eine ausserordentliche Menge, das 200fache seines eigenen Gewichts Wasser in sich aufzunehmen und so die in dieser Menge Wasser enthaltenen für seine Bildung nothwendigen mineralischen Stoffe abzuscheiden; wahrscheinlich wird also durch einen fortdauernden Kreislauf dem Wasser der grösste Theil aller aufgelösten Substanzen entzogen. Wenigstens wird diese Ansicht durch den äusserst geringen Rückstand unterstützt, den grosse Mengen Torfwasser bei ihrer Verdampfung hinterlassen. Die erste Bildung von Torf kann also nur durch Sphagnum oder ähnlich gebildete Pflanze bewirkt werden.

Wenn es uns schon schwer war, nachzuweisen, wo die erste Decke Sphagnum ihren reichen Gehalt an unorgani-

Digitized by Google

schen Bestandtheilen hernahm, um wie viel muss es uns wundern, wenn wir jährlich eine immer üppigere Vegetation entstehen sehen und doch die Pflanzen früherer Jahre in ihrer Structur äusserst wenig, für das Auge nur in der Farbe verändert finden. Die beste Aufklärung hierüber giebt uns die Analyse der Torfasche, besonders die der ersten unter den lebenden Pflanzen befindlichen Schichten. Wir sehen hier einen so vollständigen und so schnellen Uebergang der löslichen Mineralbestandtheile aus der abgestorbenen Pflanze in die lebende, dass wir den Grund hierzu nothwendig in der eigenthümlichen schlauchartigen Beschaffenheit der Sphagnumzellen suchen müssen, da andere Pflanzen, am wenigsten holzartige wie Calluna vulgaris einer so schnellen Auslaugung durch Wasser nicht fähig sind, wenn ihre organische Substanz nicht vorher eine vollständige Zersetzung erleidet die sie ihres Zusammenhangs beraubt.

Für diese Ansicht spricht auch noch eine andere Thatsache. Sphagnum ist natürlich nicht absolut die einzige Pflanze die in den Torfmooren wächst. *Eriophorum vaginatum*, *Carex caespitosa* sind stete Begleiter desselben. Mehr oder weniger finden sich die leicht erkennbaren Reste dieser Pflanzen in allen Torfen wieder. Ganz dünne bandförmige Cylinder, nach Griesebach die Epidermis jener Gewächse, die allein, aber in ihrer Form vollständig erhalten, zurückgeblieben ist, findet man stets auch in den sonst ganz homogenen schwarzen Torfen. Sollte nicht der geringe aber niemals fehlende Alkaligehalt der Torfaschen von diesen Pflanzen herrühren? Wären diese Alkalien noch in den Sphagnen zurückgeblieben, so würde wahrscheinlich eine allmähliche, dem Grade der organischen Zersetzung angemessene Abnahme stattfinden; im Gegentheil ist aber ihre Menge in allen Torfen, jungen und alten ziemlich gleich mit Ausnahme jener Hochmoortorfe Norddeutschlands. Für diese Annahme stimmt auch folgende Beobachtung. *Carex caespitosa* ist nach der Analyse Wiegmann's*) sehr natronhaltig; sollte nicht der stets überwiegende Gehalt der Torfaschen an Natron, der im Widerspruch steht, mit der

*) Boussingault II. p. 6.

Zusammensetzung der Sphagnumasche die oben ausgesprochene Ansicht unterstützen?

Die Torfe aus den Hochmooren Norddeutschlands enthielten sichtliche Reste von Haidekraut, hatten aber auch einen etwas höheren Gehalt an Alkalien als z. B. der schwere ihnen analoge Harzertorf, welcher keine Spuren jener Pflanze enthält. Wir müssen entschieden zugeben, dass diese beiden Thatsachen als mit einander zusammenhängend erscheinen.

Als ferneren Beweis für die Bildung dieser Torfe aus Haidekraut stellt Griesebach die Beobachtung auf, dass er aus den schwarzen Moortorfen grössere Massen harz- und wachsartiger Körper mit Alkohol ausgezogen habe als aus den faserigen Moostorfen. Diese Thatsache kann uns nicht befremden, denn einmal, werden diese Körper sehr schwer zersetzt, sammeln sich also in den Torfen, dann sind sie aber auch leichter auszuziehen, wenn die Zellen nicht mehr im Zusammenhange sind wie in den schwarzen Torfen, als wie aus den noch ein Ganzes bildenden Fasern der Moostorfe.

Dass aber Griesebach in ganz schwarzen zersetzten Torfen noch Haidekrautstengel erkennen konnte, wo man keine andere Pflanzenreste mehr bemerkte, ist nur ein Beweis für die Gegenwart des Haidekrauts nicht aber für die Bildung des Torfs aus demselben.

Am schwersten ist entschieden zu erklären, warum das Sphagnum unter Wasser eben eine Umbildung im Torf erleidet und sich nicht vollständig zersetzt, besonders da nicht alle Pflanzen diese Eigenthümlichkeit zeigen. Wahrscheinlich spielt auch hier der oben erwähnte Auslaugungsprocess eine gewisse Rolle. Möge es späteren glücklicheren Forschern gelingen, auch diesen Vorgang bei der Torfbildung genügend zu erklären.

Ich kann diese Arbeit nicht schiessen, ohne öffentlich dem Herrn Dr. Sonnenschein meinen Dank auszusprechen, in dessen Laboratorium und unter dessen besonderer Leitung und Rath ich diese Arbeiten ausgeführt habe. Nicht weniger jedoch fühle ich mich dem verewigten Geh.

Digitized by Google

Medicinalrath E. Mitscherlich verpflichtet, der mich durch seinen Rath unterstützt und mir seine Sammlungen und Bibliothek zu Gebote gestellt hat.

Tabelle A.

Nr.	Fundort.	Analytiker.	C.	H.	O.	N.	Aschenmenge in p.C.
1.	Grunewald	Websky	49,88	6,54	42,42	1,16	3,72
2.	Moor v. Reichswald	Walz	49,63	6,01	44,36	„	3,50
3.	Grunewald	Websky	50,33	5,99	42,63	1,05	2,85
4.	Harz	Websky	50,86	5,80	42, 7	0,77	0,57
5.	Havelniederung	Jäkel	53,31	5,31	41,38	„	5,51
6.	Unbekannt	Soubeiran	53,50	5,40	38,70	2,40	unbek.
7.	Havelniederung	Jäkel	53,51	5,90	40,59	„	5,33
8.	Neulangen	W. Bär	55,31	5,91	38,88	„	9,37
9.	Flotow	W. Bär	56,80	4,73	38,57	„	11,17
10.	Havelniederung	Jäkel	56,43	5,32	38,25	„	8,13
11.	Moor bei Hamburg	Jäkel	57,12	5,32	37,61	„	1,89
12.	Buchfeld	W. Bär	57,18	5,20	32,58	„	9,87
13.	Moor bei Reichswald	Walz	58,69	7,04	35,32	1,79	2,04
14.	Holland	Mulder	59,27	5,41	35,32	„	unbek.
15	Friesland	Mulder	59,42	5,87	34,71	„	unbek.
16.	Linum	Jäkel	59,43	5,26	35,31	„	8,36
17.	Linum	Websky	59,47	6,52	31,51	2,51	18,53
18.	Linum	W. Bär	59,48	5,36	35,16	„	9,74
19.	Moor bei Hundsmühl	Websky	59,70	5,70	33,04	1,56	2,92
20.	Linum	Websky	59,71	5,27	32,07	2,59	12,56
21.	Princetown	Vaux	60,00	6,00	33,80	„	10,00
22.	Unbekannt	F. Vaux	60,02	5,99	31,51	2,56	10,29
23.	Linum	W. Bär	60,39	5,09	34,52	„	8,92
24.	Voulcaire	Regnault	60,40	5,96	33,64	„	5,58
25.	Friesland	Mulder	60,41	5,57	34,02	„	unbek.
26.	Long	Regnault	60,89	6,21	32,90	„	4,61
27.	Champ de Feu	Regnault	61,65	6,45	32,50	„	5,55
28.	Harz	Websky	62,54	6,81	29,24	1,41	1,09
29.	Moor von Reichswald	Walz	63,86	6,48	27,96	1,70	2,70

NB. Wo die Angabe für den Stickstoff fehlt, ist er mit dem Sauerstoff zusammengefasst.

Digitized by Google

Tabelle B.

	C.	H.	O.	N.
1.	100	13,1	85,0	2,3
2.	100	12,1	89,4	—
3.	100	11,9	84,7	2,1
4.	100	11,4	83,7	1,5
5.	100	9,9	77,6	—
6.	100	10,1	70,2	4,5
7.	100	10,6	75,8	—
8.	100	11,0	70,3	—
9.	100	8,3	67,9	—
10.	100	9,4	67,7	—
11.	100	9,3	65,7	—
12.	100	9,1	65,6	—
13.	100	11,9	55,5	3,5
14.	100	9,1	59,5	—
15.	100	9,8	59,4	—
16.	100	8,8	59,4	—
17.	100	10,9	52,9	4,2
18.	100	9,01	59,1	—
19.	100	9,5	55,3	4.3
20.	100	8,8	53,7	4,9
21.	100	10,0	56,3	—
22.	100	9,8	52,5	4,2
23.	100	8,4	57,1	—
24.	100	9,8	55,7	—
25.	100	9,2	56,3	—
26.	100	11,9	54,0	—
27.	100	10,4	52,7	—
28.	100	11,0	46,7	2,2
29.	100	10,4	43,9	2,5

Digitized by Google

Tabelle C.

Pflanzenaschen und Aschen aschenarmer Torfe.

Nummer:	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.
Fundort:	Grunewald	Grunewald	bei Berlin		Grunewald	Grunewald	Harz	Harz	Voltstümra	Hundsmühle	Moor bei Hamburg	Moor bei Reichswald	Ebendas.	Ebendas.
Beschaffenheit und Gegenstand:	Sphagnum	Sphagnum	Sphagnum	Sphagnum	Torf 1. Schicht	Torf 2. Schicht	leichtester Torf	schwerster Torf	schwerer Torf	schwarzer Torf	schwerer Torf	schwerster Torf	leichter Torf	leichtstr. Torf
Analytiker:	Websky	Websky	Websky	Wiegmann	Websky	Websky	Websky	Websky	Berthier	Websky	Jäkel	Walz	Walz	Walz
	p.C.													
Aschenmenge	3,72	3,88	3,56	3,70	5,74	2,83	0,57	1,09	1,7	2,92	1,89	2,07	2,04	3,50
KO	9,84	13,04	19,88	3,78	0,44	1,08	1,33	0,66	,,	1,20	3,64	2,31	0,69	0,81
NaO	4,71	6,36	9,45	4,80	0,23	1,17	1,45	0,44	,,	1,54	5,73	2,45	0,78	3,03
CaO	6,69	10,31	0,96	9,79	4,72	5,96	23,78	16,06	4,5	35,24	14,72	9,78	10,19	17,26
MgO	3,83	5,15	6,57	Spur	1,51	1,65	15,69	2,09	3,5	6,23	24,39	,,	,,	,,
Al_2O_3	1,74	2,86	6,74	0,21	3,96	6,98	10,69	16,61	17,3	1,57	2,14	4,30	2,53	1,80
Fe_2O_3	10,19	14,30	5,14	13,59	3,51	4,19	6,76	19,60	33,0	23,42	4,88	37,50	20,25	14,00
Mn_3O_4	Spur	Spur	Spur	3,23	,,	,,	,,	,,	,,	Spuren	,,	,,	,,	,,
SO_3	3,70	4,47	5,59	2,83	1,12	2,88	11,06	10,12	2,2	7,83	17,94	,,	5,64	2,40
Cl	3,52	4,23	5,33	Spuren	0,18	0,66	1,82	Spur	0,5	1,3	2,07	,,	,,	,,
SiO_3 löslich	9,38	9,02	13,35	,,	4,9	nichtbest.	4,4	nichtbest.	,,	nichtbest.	,,	4,15	5,69	16,00
CO_2	0,26	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,	2,50	2,53	3,5
PO_5	3,80	4,12	5,34	,,	1,77	2,05	5,50	5,81	,,	2,35	3,88	,,	,,	,,
Kohle	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,	2,07	15,01 u. Verl.	0,49	,,	,,	,,
In Säuren unlöslicher Rückstand	41,59	25,83	15,71	61,76	76,56	73,04	17,32	28,27	36,5	4,596	16,00	32,40	49,03	39,2
Verlust	1,85	0,27	1,07	,,	0,15	0,57	0,63	0,33	,,	,,	1,45	,,	,,	,,

Digitized by Google

Tabelle D.

Nummer:	15.	16	17.	18.	19.	20.	21.	22.	23.	24.	25.	26.	27.
Fundort:	Havelniederung	Havelniederung	Havelniederung	Linum	Linum	Stubendorf	Kremmen	Linum	Linum	bei Cassel	Nimkau	Unbekannt	Nimkau
Beschaffenheit:	lockerer rothbrauner Torf	unbekannter Torf	brauner schwerer Torf	brauner schwerer Torf	schwarzer Torf	schwarzer schwerer Torf	brauner schwerer Torf	schwerster Torf	lockerer rothbrauner Torf	unbekannte Beschaffenheit	brauner zersetzter Torf mitdeutlichen Gypskrystallen	unbekannte Beschaffenheit	rothbraunerleichter Torf
Analytiker:	Jäkel	Jäkel	Jäkel	Jäkel	Jäkel	Websky	Websky	Websky	Websky	Jäkel	Websky	Einhof	Websky
Aschenmenge	5,33	5,51	8,13	8,36	8,91	12,11		12,56	18,53	18,27	19,13	14,4	22,07
KO	0,20	0,25	0,85	0,28	0,51	0,18	0,05	0,15	0,20	0,15	0,12		0,21
NaO	0,84	0,26	Spur	0,27	0,58	0,22	,,	0,16	0,22	0,50	0,35	0,6	0,17
CaO	33,29	37,00	45,73	39,34	33,32	44,84	58,38	48,16	17,29	5,81	8,36	22,25	6,27
MgO	3,03	3,04	Spur	2,43	1,65	2,43	1,23	0,44	0,75	0,69	0,04		0,59
Al_2O_3	1,38	2,35	0,90	1,46	1,14	2,48	3,12	5,27	9,70	1,73	3,31	20,5	10,42
Fe_2O_3	25,28	8,05	0,88	13,13	22,28	,,	5,95	18,01	11,40	71,29	73,33	5,5	8,13
SO_3	5,69	4,49	8,68	5,79	5,23	37,40	5,78	11,08	5,57	10,98	15,0	0,7	,,
Cl	0,29	0,31	0,64	0,39	0,21	,,		0,14	0,08	0,06	,,	0,2	6,5
SiO_3	1,03	0,02	2,26	1,61	2,70	nicht bek.	4,02	2,22	11,11	0,74	,,	,,	,,
CO_2	18,79	30,59	17,12	24,47	18,27	8,02 u. Verlust	16,99 u. Verlust	11,62 u. Verlust	2,51 u. Verlust	,,	,,	,,	10,02
PO_5	1,13	1,07	3,58	5,47	1,43	0,94	1,85	0,53	0,25	6,29	,,	8,0	0,67
Unl. in Säuren	26,79	9	14,42	4,08	11,94	3,49	2,01	2,72	38,82	1,87	0,99	41,0	56,97
Verlust	2,26	1,79	,,	1,18	0,74 u. Kohle	0,16	,,	,,	,,	,,		,,	0,50
Ueberschuss	,,	,,	1,06	,,	,,	,,	,,	,,	,,	0,2	1,5	,,	,,

XI.
Ueber das Turpethharz.

Von

Prof. Dr. **Spirgatis** in Königsberg.

(Aus den Gel. Anz. d. K. bayer. Acad. d. W. 1864.)

Bereits vor fünf Jahren hatte ich die Ehre, der königl. Academie der Wissenschaften die vorläufigen Resultate einer Untersuchung über die Constitution des Scammoniums zu überreichen.*) Dieselben bewiesen, dass dieses Harz ebenso wie zwei andere schon früher von Kayser und W. Mayer untersuchte und gleichfalls der Familie der Convolvulaceen entstammende Harze, nämlich das *Convolvulin*,**) das Harz von *Ipomöa Purga Wender.* und das *Jalapin*,***) das Harz von *Ipomöa Orizabensis Pelletan*, zur Classe der Glucoside oder gepaarten Zuckerverbindungen gehöre. Auch sprach ich damals die durch fortgesetzte Versuche †) fast zur Gewissheit gewordene Vermuthung aus, dass Scammonin (gereinigtes Scammonium) und Jalapin identisch seien, und fügte ferner jener Mittheilung die Bemerkung bei, dass nach meinen Beobachtungen noch ein viertes drastisches Convolvulaceenharz, nämlich das der Wurzel von *Ipomöa Turpethum* R. Br., der Gruppe der Glucoside angehöre.

Möge es mir nun gestattet sein, der königl. Academie in Folgendem ausführlichere Mittheilungen über letzteren Gegenstand zu unterbreiten.

Ich bezog die Turpethwurzel von dem Triester Hause Behr und Comp.

Die Wurzel lieferte gegen 4 p.C. Harz, von dem etwa

*) Gelehrte Anzeigen der k. bayer. Academie der Wissenschaften. 1858. Nr. 13.

**) Kayser, Annalen der Chemie und Pharm. LI, 81. Mayer, ebendas. LXXXIII, 121.

***) Mayer, daselbst XCV, 129.

†) Daselbst CXVI, 289.

Digitized by Google

$\frac{1}{20}$ in Aether löslich, das Uebrige hingegen darin unlöslich ist. Meine Untersuchung gilt allein dem in Aether unlöslichen Harz.

Um dasselbe zu gewinnen, wurde die Wurzel mit kaltem Wasser möglichst erschöpft, hierauf getrocknet, grob geschnitten und mit Alkohol ausgezogen. Von den bräunlich gefärbten alkoholischen Auszügen, welche trotz mehrmaliger Behandlung mit Knochenkohle sich nur wenig entfärbten, zog ich den Alkohol ab und schied das Harz mittelst Wasser aus. Die so erhaltene braungelbe Masse wurde wiederholt mit Wasser ausgekocht, getrocknet, gepulvert und zur Entfernung des in Aether löslichen Theils vier- bis fünfmal mit Aether geschüttelt und eben so oft aus ihrer Lösung in absoluten Alkohol durch Aether gefällt.

Das auf diese Weise dargestellte Harz, welches ich *Turpethin* nennen möchte, bildet eine geruchlose, anfangs indifferent, später scharf und bitterlich schmeckende bräunlich-gelbe Masse, welche ich durch kein Mittel weiter zu entfärben vermochte.

Es lässt sich sehr leicht zu einem graulichen Pulver zerreiben, wobei es einen fast unerträglichen Reiz auf die Schleimhaut der Nase und des Mundes ausübt. In Alkohol ist es ähnlich wie Jalapin und Scammonin leicht löslich, unterscheidet sich aber von diesen beiden Harzen wesentlich durch seine Unlöslichkeit in Aether. Das Turpethin schmilzt bei ungefähr 183° C.

Beim Erhitzen auf Platinblech färbt es sich nach dem Schmelzen braun, dann schwarz unter Ausstossung eines eigenthümlichen scharfen Geruches, entzündet sich endlich und verbrennt mit heller, russender Flamme, unter Zurücklassung von Kohle.

Gegen concentrirte Schwefelsäure zeigt dasselbe ein ähnliches Verhalten wie Convolvulin, Jalapin und Scammoniumharz. Das Turpethin löst sich nämlich darin langsam zu einer schön rothen Flüssigkeit, welche beim Verdünnen mit Wasser Anfangs noch höher roth, dann aber braun und endlich schwarz wird.

Der Elementaranalyse unterworfen, zeigte das Turpethin

Digitized by Google

im Mittel von vier sehr genau stimmenden Verbrennungen folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	56,60
Wasserstoff	7,81
Sauerstoff	35,59
	100,00

Diese Zahlen sind auffallender Weise genau dieselben, welche Mayer für die Zusammensetzung des Jalapins, und welche ich für die Zusammensetzung des Scammonins erhielt. Mayer fand nämlich als Mittel von sieben Verbrennungen des Jalapins die Zahl:*)

Kohlenstoff	56,52
Wasserstoff	8,18
Sauerstoff	35,30
	100,00

während ich bei der Analyse des Scammonins als Mittel von acht Verbindungen folgende Zahlen erhielt:**)

Kohlenstoff	56,50
Wasserstoff	7,97
Sauerstoff	35,53
	100,00

Aus diesen Daten berechneten wir für Jalapin und Scammonin die Formel $C_{68}H_{56}O_{32}$, welche verlangt

Kohlenstoff	56,66
Wasserstoff	7,77
Sauerstoff	35,57
	100,00

und ich habe keinen Grund, dem Turpethin eine andere Formel zu geben.

Auch gegen starke Basen verhält sich das Turpethin ganz ähnlich wie Convolvulin, Jalapin und Scammonin. Es wird durch dieselben unter Wasseraufnahme in eine in Wasser leicht lösliche Säure, welche ich *Turpethsäure* zu nennen vorschlage, umgewandelt.

Ich habe diese Säure wie die Scammonsäure dargestellt, indem ich das Turpethin unter Beihülfe von Wärme in Barytwasser löste, den Baryt durch Schwefelsäure und die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure durch Bleioxydhydrat entfernte, hierauf filtrirte, aus dem Filtrat das gelöste Blei-

*) Ann. d. Chemie u. Pharm. XCV, 134.

**) Ebendas. CXVI, 296.

Digitized by Google

oxyd mittelst Schwefelwasserstoff ausfällte und die so erhaltene farblose Flüssigkeit zur Trockne eindampfte. Die Turpethsäure bildet dann eine amorphe, gelblich gefärbte, glänzende, durchscheinende, sehr stark hygroskopische Masse; geruchlos von säuerlich-bitterlichem Geschmacke und stark saurer Reaction, beim Erhitzen auf Platinblech mit heller russender Flamme verbrennend.

Ich fand diese Säure im Mittel von drei Verbrennungen zusammengesetzt aus

Kohlenstoff	53,88
Wasserstoff	7,90
Sauerstoff	38,22
	100,00

Ihre Zusammensetzung entspricht mithin der Formel $C_{68}H_{60}C_{36}$, aus welcher sich berechnet

Kohlenstoff	53,97
Wasserstoff	8,94
Sauerstoff	38,09
	100,00

Die Turpethsäure ist hiernach aus dem Turpethin durch Aufnahme von vier Aequivalenten Wasser entstanden und unterscheidet sich von der Jalapin- und Scammonsäure, welche die Formel $C_{68}H_{59}O_{35}$ besitzen, durch den Mehrgehalt von einem Aequivalent Wasser.

Von zwei Barytsalzen dieser Säure, welche ich darstellte, ergab das erste im Mittel von mehreren Versuchen die Zahlen:

Kohlenstoff	49,55
Wasserstoff	7,22
Sauerstoff	34,10
Baryt	9,13
	100,00

Das zweite:

Kohlenstoff	45,58
Wasserstoff	6,63
Sauerstoff	30,49
Baryt	17,50
	100,00

Das erste dieser Salze ist mithin nach der Formel: $C_{68}H_{59}O_{35}$, BaO zusammengesetzt, welche verlangt

Digitized by Google

Kohlenstoff	49,54
Wasserstoff	7,16
Sauerstoff	34,00
Baryt	9,30
	100,00

Das zweite aber entspricht der Formel $C_{68}H_{58}O_{34}, 2.BaO$, denn diese verlangt

Kohlenstoff	45,78
Wasserstoff	6,51
Sauerstoff	30,52
Baryt	17,19
	100,00

Dieselbe merkwürdige Spaltung nun, welche Convolvulin und Convolvulinsäure, Jalapin und Jalapinsäure, Scammonin und Scammonsäure bei der Behandlung mit Mineralsäuren erfahren, erleiden auch Turpethin und Turpethsäure. Auch sie zerfallen hierbei in eine Säure von fettartiger Consistenz, welcher ich den Namen *Turpetholsäure* beigelegt habe, und in Zucker.

Die Turpetholsäure scheidet sich bei der Spaltung in Form eines gelblich-weissen, körnigen Conglomerats aus. Man reinigt sie durch Auswaschen und Schmelzen mit Wasser, Auflösen in wässrigem Alkohol, Entfärben dieser Lösung mit Thierkohle und drei- bis viermaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist. Sie bildet so dargestellt eine schneeweisse Masse, welche bei 300facher Vergrösserung die Gestalt feiner Nadeln und Bündel derselben annimmt. Die Nadeln besitzen etwa eine Länge von $\frac{1}{100}$ bis $\frac{2}{100}$ Linie. Geruchlos, von kratzendem Geschmacke, in Alkohol leicht, weit schwerer in Aether löslich. Diese Lösungen reagiren sauer. Die Turpetholsäure schmilzt bei ungefähr 88° C. Beim stärkeren Erhitzen zersetzt sie sich ähnlich wie Scammonolsäure unter Verbreitung eines weissen, Augen und Nase heftig reizenden Rauches, während Kohle zurückbleibt, die endlich auch vollständig ohne Hinterlassung von Asche verbrennt.

Die Turpetholsäure zeigte im Mittel von drei Verbrennungen folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	66,53
Wasserstoff	11,21
Sauerstoff	22,26
	100,00

Digitized by Google

Diese Daten stimmen mit der Formel $C_{32}H_{32}O_8$, denn daraus lässt sich berechnen

Kohlenstoff	66,66
Wasserstoff	11,11
Sauerstoff	22,23
	100,00

Von der Scammonolsäure, welche die Formel $C_{32}H_{30}O_6$ besitzt, unterscheidet sich die Turpetholsäure hiernach dadurch, dass sie zwei Aequivalente Wasser mehr enthält.

Der Zucker, welcher das zweite Spaltungsproduct des Turpethins und der Turpethsäure bildet, kann in der Flüssigkeit, aus welcher sich die rohe Turpetholsäure ausgeschieden hat, ohne Weiteres durch die bekannte Reaction mit Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd, welche sehr schön ausfällt, nachgewiesen werden. Behufs seiner genaueren Constatirung entfernte ich, ähnlich wie es bei der Untersuchung des Scammoniums für den gleichen Zweck geschehen ist, die in der Flüssigkeit befindliche Schwefelsäure durch Bleioxydhydrat, das gelöste Blei mittelst Schwefelwasserstoff, dampfte dann stark ein und behandelte den Abdampfungsrückstand mit Aether, um die kleine Menge von Turpetholsäure, welche beim Erkalten der abgedampften Flüssigkeit sich noch ausgeschieden hatte, fortzunehmen.

Die so erhaltene gelbbräunliche Flüssigkeit zeigte alle Eigenschaften des Zuckers (Glucose). Sie besass einen süssen Geschmack, entwickelte auf Platinblech erhitzt den Geruch nach Caramel und erlitt durch Hefe die geistige Gährung.

Ich habe bis jetzt zwei Salze der Turpetholsäure untersucht, nämlich das Natron- und das Barytsalz.

Das Natronsalz bildet eine blendend weisse, seidenartig glänzende Masse, welche bei 300facher Vergrösserung die Form von scharf ausgeprägten rhombischen Platten mit Winkeln von etwa 55 und 125° annimmt.

In 100 Theilen desselben wurden gefunden:

Kohlenstoff	61,90
Wasserstoff	9,99
Sauerstoff	18,03
Natron	10,08
	100,00

Das turpetholsaure Natron besitzt hiernach die Formel $C_{32}H_{31}O_7$, NaO, woraus sich berechnen lässt

Digitized by Google

Kohlenstoff	61,94
Wasserstoff	10,00
Sauerstoff	18,06
Natron	10,00
	100,00

Den turpetholsauren Baryt, welchen ich bisher nur in amorphem Zustande erhalten konnte, fand ich in 100 Theilen zusammengesetzt aus

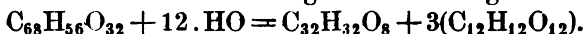
Kohlenstoff	53,60
Wasserstoff	8,75
Sauerstoff	16,02
Baryt	21,63
	100,00

Die Formel $C_{32}H_{31}O_7, BaO$ verlangt

Kohlenstoff	53,99
Wasserstoff	8,72
Sauerstoff	15,75
Baryt	21,54
	100,00

Die bisher erhaltenen Resultate dieser Untersuchung dürften hiernach auf folgende Thatsachen deuten:

Das Turpethin gehört, wie das Convolvulin, Jalapin und Scammonin zu den gepaarten Zuckerverbindungen, ist aber, obwohl es eine dem Jalapin und Scammonin gleiche Zusammensetzung besitzt, mit diesen Harzen nicht identisch, sondern denselben nur isomer, da es sich von ihnen, abgesehen von minder erheblichen Eigenthümlichkeiten, sowohl durch seine Unlöslichkeit in Aether, wie auch durch die abweichende Zusammensetzung seiner Derivate unterscheidet. Der Spaltungsprocess des Turpethins in Turpetholsäure und in Zucker lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



$$C_{68}H_{56}O_{32} + 12 . HO = C_{32}H_{32}O_8 + 3(C_{12}H_{12}O_{12}).$$

Fernere Versuche, mit deren Anstellung ich zur Zeit beschäftigt bin, werden entscheiden, ob diese Anschauungsweise die richtige ist.

Digitized by Google

XII.
Beiträge zur Geschichte des Berberins.

Von

Prof. Dr. **Buchner.**

(Aus den Gelehrten Anzeigen der königl. bayer. Academie d. Wissenschaften 1864).

Herr J. Dyson Perrins hat in einer im *Journal of the Chemical Society,* XV, 339, veröffentlichten Abhandlung über das Berberin auch die chemische Untersuchung dieses wegen seines Vorkommens in verschiedenen Pflanzenfamilien besonders interessant gewordenen Körpers zu geben versucht. Aber ich bedauere, sagen zu müssen, dass sich hierin eine Unrichtigkeit eingeschlichen hat, welche in Berzelius' Jahresbericht ihren Ursprung hat, und welche ich mir schon darum zu berichtigen erlaube, weil sie auch von deutschen Journalen, welche Perrin's Abhandlung aufgenommen haben, unverändert wiedergegeben wurde. Es wird nämlich behauptet, dass das Berberin im Jahre 1835 von Buchner und Herberger in *Berberis vulgaris* entdeckt worden sei. Es ist allerdings wahr, dass Buchner (mein Vater) und Herberger, und zwar schon im Jahre 1830, in einer von ihnen publicirten Abhandlung*) über die Berberizenwurzel den gelben Bitterstoff dieser Wurzel, welchen sie Berberin nannten, beschrieben, allein aus dieser Beschreibung ersieht man deutlich, dass ihnen die Darstellung des Berberins im reinen Zustande nicht viel besser gelungen war, als Brandes', welcher im Jahre 1825 eine Analyse derselben Wurzel unternommen hatte.**) Buchner und Herberger beschrieben das von ihnen dargestellte Berberin als eine extractartige, hygroskopische Masse, sehr leicht löslich in

*) Chemische Abhandlung über die Berberizenwurzel; von Dr. J. A. Buchner und J. E. Herberger. Repertorium für die Pharmacie, XXXVI, 1.

**) Archiv der Pharmacie, XI, 29.

Digitized by Google

Wasser und Alkohol. Aus der ganzen Beschreibung ist ersichtlich, dass sie das Berberin noch nicht in reinem Zustande erhalten hatten; dieser Stoff von damals war kaum mehr als ein gereinigtes weingeistiges Extract, welches sich zum jetzigen Berberin ungefähr verhält, wie ein gereinigtes Belladonnaextract zum krystallisirten Atropin.

Die Darstellung des Berberins im krystallisirten Zustande gelang erst drei Jahre später meinem Vater allein, als er eine grössere Menge der Wurzelrinde von *Berberis vulgaris* mit kochendem Wasser auszog und das wässrige Extract mit heissem Alkohol behandelte.*) Das auf diese Weise erhaltene und gehörig gereinigte Berberin wurde hierauf von meinem Vater und mir näher studirt und in einer im Jahre 1835 veröffentlichten Abhandlung beschrieben.**) Diese Abhandlung ist mehr oder minder vollständig auch in mehrere andere Zeitschriften übergegangen, namentlich in Liebig's Annalen der Pharmacie, XXIV, 228. Berzelius berichtet von dieser Arbeit in seinem Jahresbericht von 1836 (XVI. Jahrg.) ebenfalls, indem er daselbst (S. 288 der deutschen Ausgabe) sonderbarer Weise sagt: „Buchner und Herberger haben das von ihnen entdeckte Berberin (Jahresber. 1833, p. 275) einer neuen und vollständigeren Untersuchung unterworfen, wobei es ihnen glückte, dasselbe rein zu erhalten.“ Dieser Irrthum ist denn auch von Perrins in seine sonst ausgezeichnete Abhandlung aufgenommen worden; er ist dadurch in denselben Fehler verfallen, wie mehrere andere Chemiker, welche die Geschichte ihrer Wissenschaft nicht aus den Quellen, sondern aus Jahresberichten oder anderen mehr oder minder mageren, das Wesen der Sache nicht selten entstellenden Auszügen zu schöpfen pflegen.

Aber ich muss mich hier selbst wegen eines Irrthumes anklagen, welchen ich bei meinem Studium des Berberins begangen habe, nämlich wegen des Irrthumes, damals die

---

*) S. Repertorium für die Pharmacie, 2. Reihe, II, 3.

**) Ueber das Berberin in chemischer, medicinischer und technischer Beziehung; von A. Buchner, Vater und Sohn. Vorgelesen in der Sitzung der k. Academie der Wissenschaften zu München am 9. Mai 1835. Repertorium für die Pharmacie, 2. Reihe, II, 1.

Digitized by Google

basische Natur des Berberins verkannt zu haben. Der Umstand, dass das Berberin ein Farbstoff ist, wegen dessen das Wurzelholz des Berberisstrauches sogar zum Gelbfärben des Leders benützt wird, liess in mir nicht den Gedanken aufkommen, dass dieser schöne Farbstoff, obgleich stickstoffhaltig, zu den Alkaloiden gehöre, weil zu jener Zeit ein farbiges, zum Färben der Gewebe dienliches Alkaloid etwas ungewöhnliches war. Auch die Eigenschaft des Berberins, ähnlich einigen anderen gelben Farbstoffen, durch Alkalien dunkler gefärbt zu werden, und dann beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeiten seine ursprüngliche reingelbe Farbe wieder anzunehmen, ferner seine Eigenschaft, durch einige Säuren, anstatt in einen löslicheren Zustand überzugehen, aus seiner Auflösung gefällt zu werden und auch mit mehreren Metallsalzen Niederschläge zu bilden — alles dieses lenkte mich leider von der Idee ab, dass das Berberin ein Alkaloid sein könnte.

Es wird allgemein behauptet, dass der basische Charakter des Berberins zuerst von Fleitmann erkannt worden sei, welcher im Jahre 1846 eine ausführliche Arbeit über das Berberin und seine Salze bekannt gemacht hat.*) Ohne das Verdienst Fleitmann's, die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Berberins und seiner salzigen Verbindungen genauer kennen gelernt zu haben, als diess früher geschehen war, nur im Geringsten schmälern zu wollen, muss ich doch erwähnen, dass Herr Dr. G. Kemp aus Cambridge der Erste war, welcher die Eigenschaft des Berberins, mit Säuren Verbindungen einzugehen, wahrgenommen hat. Herr Kemp hat seine Beobachtungen hierüber im Jahre 1841 gemacht und über einige dieser krystallisirten Verbindungen eine kurze Notiz im Repertorium für die Pharmacie, 2. Reihe XXIII, 118 veröffentlicht. Später wurden von diesem Chemiker das Platindoppelsalz und andere Berberinsalze analysirt; diese Analysen stehen, wenn ich nicht irre, in der *Chemical Gazette* V. 5, p. 209.

Meine erste Analyse des Berberins, welche ich in der gemeinschaftlich mit meinem Vater veröffentlichten Abhand-

*) Annalen der Chemie und Pharmacie. LIX, 160.

Digitized by Google

lung mitgetheilt habe, weicht bedeutend von den Analysen Fleitmann's und anderer Chemiker ab. Die Ursache dieser Differenz liegt zum Theil darin, dass, wie Fleitmann nachgewiesen hat, das früher für rein gehaltene Berberin kein freies, sondern salzsaures Berberin war. Ich habe mich seitdem auf das Bestimmteste überzeugt, dass das aus der Berberizenwurzelrinde durch kochendes Wasser ausgezogene und durch Auflösen in kochendem Alkohol gereinigte Berberin, auch wenn zu seiner Reinigung gar keine Salzsäure angewendet wurde, dennoch eine bedeutende Menge Salzsäure enthält. Allerdings kam bei der Darstellung einer grösseren Menge Berberins im Laboratorium meines Vaters, aus welchem auch das Untersuchungsmaterial Fleitmann's stammte, Salzsäure in so fern in das Spiel, als man damit das Berberin aus den letzten Mutterlaugen ausfällte, allein da ich das von mir auf Salzsäure untersuchte Berberin selbst dargestellt hatte, so konnte ich sicher sein, dass hierzu keine Salzsäure genommen worden war. Gleichwohl gab es, als es mit reinem Kalk geglüht und die geglühte Masse in verdünnter Salpetersäure aufgelöst worden war, mit Silberlösung einen bedeutenden Niederschlag von Chlorsilber. Es ist also erwiesen, dass das Berberin unmittelbar aus der Berberizenwurzelrinde mit alleiniger Anwendung von Wasser und Alkohol wenigstens theilweise als salzsaure Verbindung erhalten wird; entweder ist diese Verbindung in der Berberize schon gebildet vorhanden, oder sie bildet sich, wie Fleitmann vermuthet, durch wechselseitige Zersetzung von Chlorkalium*) oder Chlornatrium und organisch-saurem Berberin.

Ich habe indessen Ursache zu vermuthen, dass die aus der Berberizenwurzelrinde erhaltenen gelben Krystalle nicht, oder wenigstens nicht immer vollkommen salzsaures Berberin seien. Ich habe vor 21 Jahren, als ich mich in Liebig's Laboratorium in Giessen mit chemischen Untersuchungen beschäftigte, ein durch wiederholtes Umkrystallisiren

*) In der Asche eines kalt bereiteten wässrigen Auszuges der Berberizenwurzelrinde fand ich eine ziemlich bedeutende Menge von Chlorkalium.

Digitized by Google

aus kochendem Alkohol scheinbar vollkommen gereinigtes Berberin mehrmals analysirt und immer mehr Kohlenstoff, als das reine salzsaure Berberin verlangt, aber weniger, als im freien Berberin enthalten ist, erhalten. Eine Chlorbestimmung wurde nicht vorgenommen, weil ich damals einen Salzsäuregehalt im Präparat nicht ahnte. Aber selbst die verschiedenen Krystallisationen eines und desselben Präparates waren nicht gleich zusammengesetzt; eine Krystallisation gab mir 63,11, eine zweite 64,29 und 64,33 und eine dritte sogar 65,55 und 65,68 p.C. Kohlenstoff. Das salzsaure Berberin verlangt gegen 63 und das freie Berberin ein wenig über 67 p.C. Kohlenstoff. Die von mir beobachteten Schwankungen mögen zum Theil daher rühren, dass das salzsaure Berberin, wie Herr Perrins gefunden hat, bei längerem Erwärmen auf ungefähr 100° C. etwas zersetzt wird, wesshalb das salzsaure Salz zur Elementaranalyse nicht geeignet ist, und auch daher, dass das Reinigen der Berberinsalze durch Umkrystallisiren sehr schwierig ist. Allein die gefundenen Zahlen lassen mich auch vermuthen, dass ich es mit einem Gemenge von salzsaurem und freien Berberin zu thun hatte.

Herr Perrins giebt an, dass die Herren Chevallier und Pelletan das Berberin zuerst beobachtet, dass sie es schon im Jahre 1826 aus *Xanthoxylum clava Herculis* erhalten und unter der Benennung *Xanthopikrit* sehr genau (?) beschrieben haben.*) Diess ist richtig, allein dessenungeachtet wusste Niemand etwas von dem Vorkommen des Berberins in der genannten Pflanze, so lange nicht die Identität des Xanthopikrits und des Berberins nachgewiesen war, was erst in neuester Zeit von Herrn Perrins geschehen ist. Die Entdeckung, dass *Xanthoxylum* Berberin enthält, ist also eigentlich von Herrn Perrins und nicht von den Herren Chevallier und Pelletan gemacht worden. Wie dem auch sei, so viel ist gewiss, dass das Berberin

*) Journ. de Chimie médicale. II, 314. Im Originale steht *Zanthoxylum* und *Zanthopicrite* anstatt *Xanthoxylum* und *Xanthopicrite*, welche offenbar die richtigeren Namen sind.

Digitized by Google

aus der Pflanze, von welcher es seinen Namen hat, im krystallisirten Zustande zuerst von meinem verstorbenen Vater dargestellt worden ist; die Ehre der Entdeckung dieses schönen Stoffes wird also auch fernerhin diesem zuerkannt werden müssen.

XIII.

Ueber das ätherische Oel aus den Früchten von *Abies Reginae Amaliae.*

Von

Prof. Dr. **Buchner.**

(A. d. Gel. Anz. d. k. bayer. Acad. d. Wissensch. 1864.)

Der Güte des Herrn Leibarztes Dr. Lindermayer in Athen verdanke ich eine Sendung von Samen oder vielmehr Früchten jener Tanne, welche man vor einigen Jahren in den Wäldern Arkadiens auffand und, weil man sie für eine neue Art hielt, der Königin von Griechenland zu Ehren *Abies Reginae Amaliae* benannte. Es kommt mir nicht zu, darüber zu entscheiden, ob diese Tanne wirklich eine besondere neue Species, oder ob sie, wie Einige glauben, nur eine Varietät einer der schon bekannten Abiesarten sei; ihre Früchte erregten mein Interesse besonders wegen des sehr angenehm riechenden ätherischen Oeles, welches in der Fruchtwand in so reichlicher Menge enthalten ist, dass es beim Zerdrücken derselben ausfliesst. Dieses Oel lässt sich daher sehr leicht durch Destillation der zerquetschten Früchte mit Wasser gewinnen; aus 150 Grm. Früchte wurden auf diese Weise etwas über 26,25 Grm. Oel erhalten, welches auf dem überdestillirten Wasser schwamm; da aber ein Theil des Oeles im Wasser gelöst blieb, so lässt sich annehmen, dass die genannten Früchte wenigstens 18 pC. flüchtiges Oel enthalten.

Digitized by Google

Herr Dr. Eduard Thiel aus Cassel hat dieses Oel in meinem Laboratorium einer Untersuchung unterworfen, woraus sich ergiebt, dass es wie die übrigen bekannten flüchtigen Oele der Coniferen zur Gruppe der Camphene mit der Formel $C_{20}H_{16}$ gehöre.

Es ist frisch destillirt ganz farblos und sehr dünnflüssig. Sein Geruch ist von demjenigen des Terpenthinöles ganz verschieden; er ist, wie schon erwähnt, sehr angenehm balsamisch, citronenartig und noch feiner als jener des ätherischen Oeles aus den Zweigen von *Pinus Pumilio* H. welches vor vier Jahren in meinem Laboratorium von Hrn. Mikolasch aus Lemberg untersucht worden ist.*)

Das specifische Gewicht des entwässerten Oeles wurde bei mittlerer Temperatur = 0,868 gefunden. Es zeigte bei einer Temperatur von + 20,2° C. und einer Länge der Flüssigkeitssäule von 25 Centimeter eine Ablenkung der Ebene des polarisirten Lichtes von bloss 5° nach links. Unter dem gewöhnlichen Luftdrucke begann es bei 156° C. zu sieden; der Kochpunkt stieg aber bald auf 170°, blieb dann längere Zeit constant und erhöhte sich endlich bis auf 192°.

Die Elementaranalyse des mittelst Chlorcalciums entwässerten und rectificirten Oeles wurde mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome ausgeführt und gab folgendes Resultat:

I. 0,200 Grm. gaben 0,630 Kohlensäure und 0,23 Wasser.

II. 0,300 Grm. lieferten 0,946 Kohlensäure und 0,342 Wasser.

III. 9,310 Grm. gaben 0,977 Kohlensäure und 0,355 Wasser.

Diess macht für 100 Theile:

	1.	2.	3.	Mittel.
Kohlenstoff	85,91	86,00	85,96	85,96
Wasserstoff	12,77	12,67	12,73	12,72

Man sieht aus diesen Zahlen, dass das Oel in dem Zustande, in welchem es zur Elementaranalyse verwendet

---

*) S. Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVI, 323; auch mein Repertorium, IX, 337.

Digitized by Google

wurde, gleich mehreren anderen ätherischen Oelen aus der Reihe der Camphene nicht vollkommen sauerstofffrei ist. Gleichwohl wirkt es auf blankes Kalium oder Natrium nur sehr wenig ein; es entwickeln sich bloss anfangs einzelne Gasbläschen, wobei sich das Oel bräunlich färbt, dann aber scheint jede Einwirkung aufzuhören, denn das Metall bleibt in der Regel vollkommen blank; nur manchmal umhüllt es sich mit einer gelb-rothen gallertartigen Masse. Eine Veränderung des Geruches findet durch diese Veränderung nicht statt. Die wenigen Gasbläschen, welche sich in den ersten Momenten der Berührung des entwässerten Oeles mit Kalium oder Natrium entwickeln, deuten darauf hin, dass von der geringen Menge Sauerstoff, welche in dem Oele enthalten ist, sich wenigstens ein Theil im Hydratzustande darin befindet. Uebrigens zieht dieses Oel sehr rasch Sauerstoff aus der Luft an und verharzt sich dabei, so dass es schon desshalb schwer ist, es vollkommen sauerstofffrei zu erhalten. Diess gelingt am besten, wenn man das mit Kalium oder Natrium behandelte Oel in einem mit Kohlensäure gefüllten Apparat destillirt und sogleich darauf in Glasröhren bringt, deren Spitzen vor der Lampe zugeschmolzen werden.

Die Eigenschaft, den Sauerstoff aus der Luft auszuziehen, und zunächst zu ozonisiren, besitzt dieses Oel in einem viel höheren Grade als das Terpenthinöl, denn während man eine Mischung von letzterem mit Stärkekleister und Jodkaliumlösung längere Zeit an der Luft den Sonnenstrahlen aussetzen muss, um Jod frei zu machen und die blaue Reaction von Jodstärke zu beobachten, geschieht dieses mit dem Oele aus den Früchten der neuen Tanne schon nach wenigen Minuten. Ebenso wird mit Schwefelblei überzogenes Papier nach dem Befeuchten mit letzterem Oele und Aussetzen an das Sonnenlicht viel schneller entfärbt, als durch Terpenthinöl.

Während das Oel durch Sauerstoffanziehung sich verdickt und verharzt, ändert es auch seinen angenehmen Geruch in einen viel weniger angenehmen. Da man aber die Früchte der genannten Tanne einige Jahre in offenen Gefässen aufbewahren kann, ohne dass das ätherische Oel darin seinen balsamischen Geruch oder den dünnflüssigen

Digitized by Google

Zustand verändert, so muss angenommen werden, dass es sich hier in luftdichten Behältern eingeschlossen befindet. Diess ergiebt sich auch daraus, dass diese Früchte, so lange sie unverletzt sind, ungeachtet ihres Reichthums an ätherischem Oele nicht darnach riechen.

Gegen Jod verhält sich dieses Oel ganz anders, als das Terpenthinöl; es löst nämlich das Jod vollkommen ruhig ohne Dampfbildung und ohne sich zu erhitzen auf. Die Auflösung ist braunroth gefärbt und besitzt den unveränderten Geruch des Oeles und des Jods zugleich.

Ein Theil des Oeles wurde in der Kälte der Einwirkung von entwässertem Chlorwasserstoff ausgesetzt, wobei es sich gelb, dann braun und zuletzt violett färbte. Das mit salzsaurem Gase gesättigte Oel wurde durch Waschen mit Wasser und einer Lösung von doppeltkohlensaurem Natron von der anhängenden Salzsäure befreit und durch Chlorcalcium entwässert, worauf es eine gelbliche Flüssigkeit darstellte, von einem dem des ursprünglichen Oeles ähnlichen, aber minder angenehmen Geruche.

Zur Analyse dieser Verbindung wurde ihr Dampf über reinen, in einer Glasröhre zum Glühen erhitzten Aetzkalk geleitet, dieser dann in verdünnter Salpetersäure gelöst und die Menge des Chlors in dieser Lösung durch salpetersaures Silberoxyd bestimmt. 0,330 Grm. der Verbindung gaben 0,280 Grm. Chlorsilber, was 20,98 p.C. Chlor oder 21,57 p.C. Chlorwasserstoff entspricht. Diese Verbindung ist demnach wie die meisten Verbindungen der Camphene mit Chlorwasserstoff nach der Formel $C_{20}H_{16}, HCl$, welche 20,58 p.C. Chlor verlangt, zusammengesetzt. Da diese Verbindung in der Kälte nichts Krystallinisches ausschied, und da sich auch beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure nach Berthelot's Methode nichts Festes daraus sublimirte, so darf angenommen werden, dass das ätherische Oel aus den Früchten der arkadischen Tanne nur aus einem einzigen Individuum bestehe, und nicht wie das Terpenthinöl ein Gemisch von zweierlei Camphenen sei.

Digitized by Google

Als Heilmittel kann das neue Oel, wie die von Herrn Prof. Seitz in hiesiger Poliklinik angestellten Versuche beweisen, in allen den Fällen benützt werden, in welchen man das Terpenthinöl anzuwenden pflegt; wegen seines angenehmen Geruches verdient es diesem vorgezogen zu werden.

XIV.
Fortgesetzte Untersuchungen über Cer.

Von

R. Hermann.

In Pogg. Ann. Bd. CVIII, 40 findet sich eine ausführliche Abhandlung von Rammelsberg über die Oxyde des Cers und ihre Sulfate. Da ich im Jahre 1843 in diesem Journ. Bd. XXX, 184 über denselben Gegenstand Untersuchungen mitgetheilt habe, die besonders in Betreff der Zusammensetzung der Oxyde des Cers von Rammelsberg's Angaben abweichen, so habe ich neuerdings Versuche angestellt, um die Ursache dieser Abweichungen aufzuklären.

1) Ceroxyd, $\dddot{\text{Ce}}$.

Ich habe angegeben, dass Ceroxyd entsteht, wenn man 1 Theil reines basisch schwefelsaures Ceroxyd-Oxydul mit 2 Th. trocknem kohlensauren Natron mischt, das Gemenge unter Zutritt von Luft bis zum Glühen erhitzt und hierauf auswäscht. 100 Theile basisch schwefelsaures Ceroxydoxydul gaben dabei 58,785 Theile Ceroxyd.

Ausserdem gaben 100 Theile desselben basisch schwefelsauren Ceroxyduls nach dem Lösen in Schwefelsäure, Eindampfen und Glühen eine Menge schwefelsauren Ceroxyduls, welche 54,881 Ceroxydul enthielt. 54,881 Ceroxydul hatten demnach bei der Umwandlung in Ceroxyd 3,904 Sauerstoff aufgenommen, woraus folgt, dass 100 Theile Ceroxydul 107,11 Theile Ceroxyd erzeugt haben. Bei der

Digitized by Google

Berechnung nach dem Atomgew. des Cers = 575, findet man, dass 100 Th. Ceroxydul 107,40 Th. Ceroxyd erzeugen. Es war also erwiesen, dass beim Glühen von basisch schwefelsaurem Ceroxydoxydul mit kohlensaurem Natron Ceroxyd $\dddot{\bar{\mathrm{C}}}\mathrm{e}$, entsteht. Dieses Ceroxyd hatte eine sehr lichte Isabellfarbe. Sein spec. Gew. betrug 6,00. Von Säuren wurde es nur sehr wenig angegriffen. Sogar beim Eindampfen mit concentrirter Schwefelsäure wurde es nur sehr langsam und erst nach wiederholtem Eindampfen gelöst. Dabei wird das Ceroxyd, wie ich mich neuerdings überzeugt habe, zersetzt. Es entwickelt sich Sauerstoffgas und so entsteht eine Lösung, die ein Gemenge von $\dddot{\bar{\mathrm{C}}}\mathrm{e}$ und $\dot{\mathrm{C}}\mathrm{e}$, gewöhnlich in der Proportion von $\dot{\mathrm{C}}\mathrm{e}_4\dddot{\bar{\mathrm{C}}}\mathrm{e}_3$, auch von $\dot{\mathrm{C}}\mathrm{e}_3\dddot{\bar{\mathrm{C}}}\mathrm{e}_2$ und von $\dot{\mathrm{C}}\mathrm{e}_2\dddot{\bar{\mathrm{C}}}\mathrm{e}$ enthält. Je anhaltender die Salzmasse beim Lösen erhitzt werden musste, desto mehr $\dot{\mathrm{C}}\mathrm{e}$ bildete sich. Wenn man diese Lösung der Krystallisation unterwirft, so erhält man zuerst rothes Cersalz, bei weiterem Eindampfen bildet sich gelbes Cersalz, in der sauren Mutterlauge bleibt Ceroxydoxydul von der Zusammensetzung $\dot{\mathrm{C}}\mathrm{e}\dddot{\bar{\mathrm{C}}}\mathrm{e}$ gelöst.

Ceroxyd, $\dddot{\bar{\mathrm{C}}}\mathrm{e}$, entsteht ferner, wie ich mich ebenfalls erst neuerdings überzeugt habe, durch Glühen von kleesaurem Ceroxydul unter Zutritt von Luft. Um diesen Satz beweisen zu können, muss man zuvor ganz reines schwefelsaures Ceroxydul bereiten. Man löste dazu das nach Mosander's Methode aus Cerit bereitete unreine Ceroxyd in Schwefelsäure und fällte aus der Lösung, durch Vermischen mit viel heissem Wasser, basisch schwefelsaures Ceroxydoxydul. Dieses wurde wieder in Schwefelsäure gelöst, die Lösung eingedampft und der Rückstand geglüht. Dabei bildet sich schwefelsaures Ceroxydul, das in kaltem Wasser gelöst und durch Erwärmen der Lösung krystallisirt wurde. Das so erhaltene Salz wurde wieder gelöst und einer fractionirten Krystallisation unterworfen:

a) war zuerst krystallisirtes Salz,
b) war später krystallisirtes Salz und
c) war Salz aus der Mutterlauge.

Diese verschiedenen Sorten schwefelsauren Ceroxyduls wurden schwach geglüht. Je 100 Th. trocknes Salz wur-

Digitized by Google

den in Wasser gelöst, mit kleesaurem Ammoniak gefällt und der Niederschlag in einer flachen Platinschale unter freiem Zutritt der Luft geglüht. Man erhielt folgende Mengen von Oxyd:

a) 61,428 Th. Oxyd
b) 61,608 „ „
c) 61,628 „ „

Da in den verwendeten 100 Th. schwefelsaurem Ceroxydul 57,446 Oxydul enthalten war, so würden 100 Th. Oxydul gegeben haben:

a) 106,93 Th. Oxyd
b) 107,24 „ „
c) 107,28 „ „

100 Th. Ceroxydul geben aber, der Rechnung nach, 107,40 Th. Ceroxyd, $\dddot{\bar{\mathrm{C}}}\mathrm{e}$.

Es ist also erwiesen, dass auch beim Glühen von kleesaurem Ceroxydul unter Zutritt von Luft Ceroxyd, $\dddot{\bar{\mathrm{C}}}\mathrm{e}$, entsteht und nicht Ceroxydoxydul, $\dot{\mathrm{C}}\mathrm{e}\dddot{\bar{\mathrm{C}}}\mathrm{e}$, wie Rammelsberg angegeben hat.

Um den Grund dieser Differenz einzusehen, müssen wir die Fundamentalversuche, auf die sich Rammelsberg's Annahme stützt, näher ins Auge fassen.

Rammelsberg bestimmte die Zusammensetzung des beim Erhitzen von kleesaurem Ceroxydul in einem Strome von Sauerstoffgas entstehenden Oxyds durch Wägung der Kohlensäure, des Wassers und des rückständigen Oxyds und erhielt dabei aus 100 Th. Ceroxydul folgende Mengen von Oxyd:

103,4 Th.	105,0 Th.
103,5 „	105,2 „
103,8 „	105,3 „
103,9 „	105,6 „

Rammelsberg ist in Folge dieser Versuche der Ansicht, dass beim Glühen von kleesaurem Ceroxydul $\dot{\mathrm{C}}\mathrm{e}\dddot{\bar{\mathrm{C}}}\mathrm{e}$ entstehe. Unter dieser Voraussetzung würden 100 Theile Ceroxydul 104,9 Th. $\dot{\mathrm{C}}\mathrm{e}\dddot{\bar{\mathrm{C}}}\mathrm{e}$ erzeugen. Dass Rammelsberg häufig weniger erhielt, soll seinen Grund darin gehabt haben, dass der Gasstrom Oxyd weggeführt haben könne.

Digitized by Google

Dazu muss ich aber bemerken, dass Rammelsberg an an einer anderen Stelle seiner Abhandlung anführt, dass $\dot{\mathrm{C}}\mathrm{e}\dddot{\mathrm{\bar{C}e}}$ beim Glühen in Sauerstoffgas Sauerstoff aufnehme und sich in $\dot{\mathrm{C}}\mathrm{e}_2\dddot{\mathrm{\bar{C}e}}_5$ umwandle. Dieser Fall müsste also auch hier eingetreten sein und dabei nicht bloss 104,9 Th. sondern 106,17 Th. Oxyd gebildet werden. Aber auch diese Zahl ist noch zu niedrig, wir werden sogleich sehen, dass sich beim Glühen von Ceroxyd in Sauerstoffgas Cersuperoxydul $\dddot{\mathrm{\bar{C}e}}_2\ddot{\mathrm{C}}\mathrm{e}$ bildet und dass dabei aus 100 Th. Ceroxydul 108,88 Th. $\dddot{\mathrm{\bar{C}e}}_2\ddot{\mathrm{C}}\mathrm{e}$ entstehen. Der Gasstrom müsste daher in einigen der von Rammelsberg angeführten Versuche über 5 p.C. Oxyd weggeführt haben. Diess ist ganz unwahrscheinlich und wäre gewiss von Rammelsberg bemerkt worden. Ich vermuthe daher, dass der Grund, wesshalb Rammelsberg eine viel zu geringe Gewichtszunahme bei der Umwandlung von kleesaurem Ceroxydul in Ceroxyd bemerkte, in der Unreinheit des von ihm angewandten Cersalzes zu suchen ist. Obige Versuche Rammelsberg's datiren nämlich aus einer früheren Periode. Er sagt: „In einer *früheren* Reihe von Versuchen, die zum Theil die Bestimmung des Atom-Gewichts des Cers zum Zwecke hatten, wurde oxalsaures Ceroxydul in einem Sauerstoffstrome verbrannt."

Diese Bestimmungen des Atomgewichts des Cers von Rammelsberg wurden aber zu einer Zeit angestellt, wo das Ceroxyd nach der Methode von Mosander dargestellt wurde. In solchem Ceroxyde habe ich aber stets eine grosse Menge von Didymoxyd, manchmal bis 20 p.C. gefunden. Solches Ceroxyd unterscheidet sich schon äusserlich von reinem Ceroxyd, durch seine zimmtbraune Farbe und durch die grosse Leichtigkeit, mit der es sich in Schwefelsäure löst. Ein aus solchem Oxyde dargestelltes Oxalat wird natürlich beim Oxydiren viel weniger Sauerstoff aufnehmen, als ein reines Cersalz.

Wir hätten also gefunden, dass das Ceroxyd nach der Formel $\dddot{\mathrm{\bar{C}e}}$ zusammengesetzt sei. Diese Formel giebt:

Digitized by Google

		Berechnet.	Gefunden. Aus Sulfat.	Aus Oxalat. a.	b.	c.
2 Cer	1150	79,311	79,531	79,665	79,433	79,405
3 Sauerst.	300	20,689	20,469	20,335	20,567	20,595
$\dddot{\bar{\text{Ce}}}$	1450	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

2) Cersuperoxydul, $\dddot{\bar{\text{Ce}}}_2\ddot{\text{Ce}}$.

Ich habe früher gefunden, dass beim Glühen von salpetersaurem Ceroxydul ein Oxyd entsteht, welches mehr Sauerstoff enthält als Ceroxyd. Dasselbe verlor nämlich bei der Umwandlung in schwefelsaures Ceroxydul 8,28 p.C. Sauerstoff. Es bestand also aus:

Ceroxydul	91,72
Sauerstoff	8,28
	100,00

Mithin aus:

Cer	78,14
Sauerstoff	21,86
	100,00

Ich habe diesen Versuch wiederholt.

Salpetersaures Ceroxydul wurde geglüht. 100 Th. des so erhaltenen Oxyds wurden in Schwefelsäure gelöst, die Lösung eingedampft und der Rückstand gelinde geglüht. Man erhielt dabei 160,18 Th. schwefelsaures Ceroxydul. Da diese 92,01 Ceroxydul enthalten, so bestand das Superoxydul aus:

Ceroxydul	92,01
Sauerstoff	7,99
	100,00

Mithin aus:

Cer	78,38
Sauerstoff	21,62
	100,00

Man sieht, dass ich auch neuerdings wieder dieselbe Verbindung erhielt wie früher.

Cersuperoxydul bildet sich aber auch beim Erhitzen von Ceroxyd in Sauerstoffgas. Ich folgere dieses aus Versuchen von Rammelsberg. Derselbe sagt nämlich:

„Erhitzt man Ceroxydoxydul, $\dot{\text{Ce}}\dddot{\bar{\text{Ce}}}$, in Sauerstoffgas in „schwacher oder stärkerer Glühhitze, so ändert es sein

Digitized by Google

„Ansehn nicht. Dagegen zeigt sich eine Gewichtszunahme. „Das Maximum betrug 1,25 p.C. Hiernach hatte es sich „in $\dot{C}e_2\dddot{\overline{C}}e_5$ verwandelt."

Dazu muss ich aber bemerken, dass Rammelsberg's Ceroxydoxydul, das er durch Glühen des Oxalats dargestellt hatte, Ceroxyd ist. Wenn also 100 Th. Ceroxyd durch Glühen in Sauerstoffgas noch 1,25 Sauerstoff aufnehmen, so entsteht daraus eine Verbindung von:

Ceroxyd	100
Sauerstoff	1,25
	101,25

Eine solche Verbindung besteht demnach aus:

Cer	78,34
Sauerstoff	21,66
	100,00

Diess ist also sehr genau die Zusammensetzung des durch Glühen des Nitrats erzeugten Cersuperoxyduls, in dem ich 21,62—21,80 p.C. Sauerstoff fand.

Das Cersuperoxydul ist demnach nach der Formel $\dddot{\overline{C}}e_2\ddot{C}e$ zusammengesetzt. Diese Formel giebt:

		Berechnet.	Gefunden: Aus dem Nitrate. a.	b.	Durch Glühen in Sauerstoff.
5 Ce	2875	78,24	78,14	78,38	78,34
8 O	800	21,76	21,80	21,62	21,66
$\dddot{\overline{C}}e_2\ddot{C}e$	3675	100,00	100,00	100,00	100,00

Das durch Glühen von salpetersaurem Ceroxydul erzeugte Cersuperoxydul bildet feste, isabellfarbene Stücke von dem Ansehen des Ceroxyds. Sein spec. Gew. ist aber etwas geringer, nämlich 5,769, während Ceroxyd ein spec. Gew. von 6,00 hat.

Das Cersuperoxydul löst sich ebenso schwierig wie das Ceroxyd in Schwefelsäure und wird beim Auflösen unter Sauerstoff-Entwickelung zersetzt. In der Lösung findet sich ein Gemenge von Oxyd und Oxydul das zwischen den Proportionen $\dot{C}e_2\dddot{\overline{C}}e$ und $\dot{C}e\dddot{\overline{C}}e$ schwankt.

Der durch meine Versuche gefundenen Zusammensetzung des Cersuperoxyduls stehen Angaben von Marignac

Digitized by Google

und **Rammelsberg** entgegen. **Marignac** fand, dass das durch Glühen von salpetersaurem Ceroxydul entstehende Oxyd, ausser Ceroxydul noch 3,11—3,75—3,83 p.C. Sauerstoff enthalte. Nach Rammelsberg soll dieses Oxyd $\dot{Ce}\dddot{\bar{Ce}}$ sein, welches ausser Ceroxydul noch 4,7 p.C. Sauerstoff enthalten würde. Nach meinen Versuchen enthält dieses Oxyd ausser Ceroxydul noch 8,28 p.C. Sauerstoff. Man sieht, dass diese Angaben bedeutend von einander abweichen. Der Grund davon ist der, dass die genannten Gelehrten den Sauerstoffgehalt des in Schwefelsäure *gelösten* Oxyds bestimmten, wobei sie ganz richtig fanden, dass derselbe zwischen 3,19 und 4,7 p.C. schwanke. Dabei haben sie aber übersehen, dass das Cersuperoxydul, ebenso wie das Ceroxyd, beim Lösen in Schwefelsäure Sauerstoff verliert.

3) Rothes und gelbes Cersalz.

Wenn man Ceroxyd mit Schwefelsäure eindampft, so wird es nach und nach unter Sauerstoffentwickelung gelöst. Es bildet sich eine rothe Lösung, die Ceroxydul und Ceroxyd in schwankenden Proportionen enthält. Wenn man diese Lösung der Krystallisation unterwirft, so scheidet sich zuerst rothes Cersalz und bei weiterem Eindampfen gelbes Cersalz aus.

a) *Rothes Cersalz.*

Dieses Salz hat eine dem doppelt chromsauren Kali ähnliche, morgenrothe Farbe, und giebt bein Zerreiben ein orangefarbenes Pulver. Das Salz krystallisirt gewöhnlich in dicken hexagonalen Prismen, mit der Basis und einer hexagonalen Pyramide, die als Abstumpfung der Endkanten des Prismas auftritt.

Dieses Salz wurde von mir im Jahre 1843 untersucht. Da man zu jener Zeit allgemein annahm, dass in den rothen und gelben Cersalzen Ceroxyd enthalten sei, und da ich fand, dass unter dieser Voraussetzung das rothe Salz eine ganz normale Zusammensetzung besass, so hatte ich gar keinen Grund, an der Richtigkeit jener Annahmen zu zweifeln. Ich habe daher auch den Oxydationsgrad des in dem

Digitized by Google

rothen Cersalze enthaltenen Cers damals nicht näher untersucht. Die Mischung des Salzes entsprach nämlich der einfachen Formel $\dddot{\overline{C}}e\dddot{S}_3 + 9\dot{H}$. Ich erhielt

		Berechnet.	Gefunden. a.	Gefunden. b.
3 $\dddot{S}$	5000,00	37,85	38,00	37,11
1 $\dddot{\overline{C}}e$	1450,0	36,59	36,36	36,98
9 $\dot{\overline{H}}$	1012,5	25,56	25,64	25,91
$\dddot{\overline{C}}e\dddot{S}_3 + 9\dot{\overline{H}}$	3962,5	100,00	100,00	100,00

Marignac fand zuerst, dass in diesem Salze ausser Ceroxyd auch Ceroxydul enthalten sei, untersuchte es aber nicht näher.

Später wurde dieses Salz von Rammelsberg einer vielfältigen Untersuchung unterworfen.

Rammelsberg erhielt als Mittel von 11 Analysen:
Schwefelsäure 36,37,
Ceroxyd durch Glühen des Oxalats 39,25
Sauerstoff durch Titriren der Lösung mit Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron 0,95 p.C.

Rammelsberg nimmt an, dass das rothe Cersalz nach der Formel $(3\dot{C}e\dddot{S} + \dddot{\overline{C}}e\dddot{S}_3) + 18\dot{H}$ zusammengesetzt sei. Diese Formel giebt:

		Berechnet.	Gefunden.
6 $\dddot{S}$	3000	35,30	36,37
3 $\dot{C}e$	2025	23,82	23,71
1 $\dddot{\overline{C}}e$	1450	17,06	13,77
18 $\dot{\overline{H}}$	2025	23,82	26,15
	8500	100,00	100,00

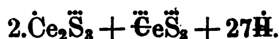
Man sieht, dass Versuch und Rechnung nicht gut mit einander übereinstimmen, da sich für Ceroxyd eine Differenz von 3,3 p.C. ergiebt. Ich habe daher die Analyse des rothen Cersalzes wiederholt. Das Salz wurde auf folgende Weise untersucht. Abgewogene Mengen des Salzes wurden schwach geglüht, wobei schwefelsaures Ceroxydul entstand, dessen Gehalt an Oxydul berechnet wurde. Eine andere Probe wurde in Salzsäure in der Hitze gelöst und aus der dadurch reducirten Lösung die Schwefelsäure durch Chlorbaryum

Digitized by Google

gefällt. Eine dritte Probe wurde endlich in verdünnter Salzsäure in der Kälte gelöst und mit Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron titrirt. Man erhielt dabei bei drei Proben von Salz, die aus verschiedenem Material bereitet worden waren, folgende Mengen:

	Schwefelsäure.	Oxydul aus Sulfat.	Sauerstoff.
a)	38,74	34,64	0,8212 p.C.
b)	38,00	34,52	0,8280 „
c)	38,04	34,80	0,8500 „

Hiernach besteht das rothe Cersalz aus



$$2.\dot{C}e_2\dddot{S}_3 + \dddot{\overline{C}}e\dddot{S}_3 + 27\dot{\overline{H}}.$$

Diese Formel giebt:

		Berechnet.	Gefunden. a.	b.	c.
9 $\dddot{S}$	4500	38,50	38,74	38,00	38,04
4 $\dot{C}e$	2700	23,10	23,57	23,30	23,33
1 $\dddot{\overline{C}}e$	1450	12,49	11,90	12,06	12,32
27 $\dot{\overline{H}}$	3037,5	25,91	25,79	25,64	25,31
	11687,5	100,00	100,00	100,00	100,00

Man sieht, dass Rammelberg's Analysen mit meiner Formel besser übereinstimmen, als mit seiner eigenen. Wenn Rammelsberg etwas weniger Schwefelsäure fand als ich, so kommt diess wahrscheinlich daher, dass er sein Salz durch Waschen mit Alkohol von freier Säure befreien wollte, wobei möglicher Weise etwas Salz zersetzt wurde.

b) *Gelbes Cersalz.*

Wie bereits angegeben, enthält die Mutterlauge des rothen Cersalzes noch ein anderes Salz, welches sich bei weiterem Verdampfen der Lauge in schwefelgelben, undeutlichen Krystallen absetzt. Rammelsberg's Analysen des gelben Cersalzes ergaben.

	Schwefelsäure.	Geglühtes Oxyd aus Oxalat.	Sauerstoff. 2
	40,29	43,10	2,31
	40,24	42,92	3,12
	39,36	42,88	2,00
	39,24	42,64	1,84
Im Mittel	39,78	42,86	2,135

Digitized by Google

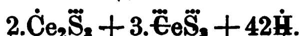
Rammelsberg hat für dieses Salz die Formel $(\dot{Ce}\dddot{S} + \ddot{\bar{Ce}}\dddot{S})_3 + 8\dot{\bar{H}}$ aufgestellt. Dieselbe giebt:

		Berechnet.	Gefunden.
4 $\dddot{S}$	2000	39,80	39,78
1 $\ddot{\bar{Ce}}$	1450	28,86	30,95
1 $\dot{Ce}$	675	13,43	12,79
8 $\dot{\bar{H}}$	900	17,91	16,48
	5025	100,00	100,00

Ich erhielt eine abweichende Zusammensetzung des gelben Cersalzes. Die Analysen von zwei Proben verschiedener Darstellung ergaben:

	Schwefelsäure.	Oxydul aus Sulfat.	Sauerstoff.
a)	39,87	35,44	1,65
b)	40,49	32,58	1,40
Im Mittel	40,18	34,01	1,525

Diese Zahlen führen zu der Formel



$$2.\dot{Ce}_2\dddot{S}_3 + 3.\ddot{\bar{Ce}}\dddot{S}_2 + 42\dot{\bar{H}}.$$

Dieselbe giebt:

		Berechnet.	Gefunden.
15 $\dddot{S}$	7500	38,91	40,18
3 $\ddot{\bar{Ce}}$	4350	22,56	22,09
4 $\dot{Ce}$	2700	14,02	13,44
42 $\dot{\bar{H}}$	4725	24,51	24,29
	19275	100,00	100,00

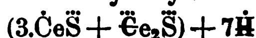
Es ist übrigens sehr wahrscheinlich, dass es gelbe Cersalze von verschiedener Zusammensetzung giebt.

4) Basisches schwefelsaures Ceroxydoxydul.

Das basisch schwefelsaure Ceroxydoxydul entsteht, wenn man Lösungen von saurem schwefelsauren Ceroxydoxydul mit viel Wasser vermischt. Dabei scheidet sich ein lichtgelber, der Schwefelmilch ähnlicher Niederschlag ab. Je nachdem aber das dazu verwendete Cersalz mehr oder weniger Ceroxydul enthielt, hat auch der Niederschlag eine verschiedene Zusammensetzung, was bisher nicht berücksichtigt wurde.

Digitized by Google

Marignac hat für die Zusammensetzung des basischen schwefelsauren Ceroxydoxyduls die Formel



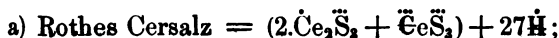
aufgestellt. Diese Formel giebt:

		Berechnet.
4 S	2000,8	26,27
2 Ce	2900,0	38,09
2 Ce	2025,0	26,60
7 H	787,5	9,04
	7612,5	100,00

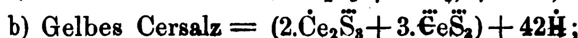
Rammelsberg erhielt durch 7 Analysen der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung im Mittel 23,94 Schwefelsäure, 64,45 Ceroxyd aus Oxalat, 3,06 Sauerstoff und berechnete darnach die Formel: (2.CeS + Ce₂S) + 6H Diese Formel giebt:

		Berechnet.	Gefunden.
3 S	1500	23,35	23,94
2 Ce	2900	45,14	44,37
2 Ce	1350	21,01	18,69
6 H	675	10,50	13,00
	6425	100,00	100,00

Ich habe das basisch schwefelsaure Ceroxydoxydul nach drei verschiedenen Methoden dargestellt nämlich durch Fällen von drei verschiedenen Cerverbindungen mit heissem Wasser. Es wurde nämlich verwendet:



a) Rothes Cersalz = $(2.\dot{C}e_2\dddot{S}_3 + \ddot{C}e\dddot{S}_3) + 27\dot{H}$;



b) Gelbes Cersalz = $(2.\dot{C}e_2\dddot{S}_3 + 3.\ddot{C}e\dddot{S}_3) + 42\dot{H}$;

c) Eine Lösung von CeCe in Schwefelsäure, wie man sie erhält, wenn man Ceroxyd in Schwefelsäure löst und das rothe Cersalz und einen Theil des gelben Cersalzes auskrystallisiren lässt. Es bleibt dabei eine Mutterlauge, die jetzt blos noch CeCe in Lösung hält.

Mit a und b erhielt man basisch schwefelsaures Ceroxydoxydul, das nach der Formel



$$(4.\dot{C}e\dddot{S} + \ddot{C}e_3\dddot{S}_2) + 12\dot{H}$$

zusammengesetzt war. Es bestand nämlich aus:

		Berechnet.	Gefunden. a.	Gefunden. b.
6 $\dddot{S}$	3000	26,32	25,20	25,98
3 $\dddot{\text{Ȼe}}$	4350	38,15	37,33	37,71
4 $\dot{C}e$	2700	23,69	25,36	24,45
12 $\dot{\text{Ħ}}$	1350	11,84	12,11	11,86
	11400	100,00	100,00	100,00

Mit c erhielt man basisch schwefelsaures Ceroxydul, das nach der Formel $3.\dot{C}e\dddot{S} + \dddot{\text{Ȼe}}_2\dddot{S}_2 + 5\dot{\text{Ħ}}$ zusammengesetzt war. Man erhielt nämlich:

		Berechnet.	Gefunden.
5 $\dddot{S}$	2500	26,49	26,54
3 $\dddot{\text{Ȼe}}$	4350	46,09	44,80
3 $\dot{C}e$	2025	21,46	23,18
5 $\dot{\text{Ħ}}$	562,5	5,96	5,48
	9437,5	100,00	100,00

Das aus a und b bereitete basisch schwefelsaure Ceroxydul gab nach der Lösung in Schwefelsäure wieder eine geringe Menge rothes Cersalz. Das aus c bereitete dagegen gab keine Spur von diesem Salze, sondern nur gelbes Cersalz.

5) Schwefelsaures Ceroxydul.

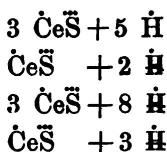
Das schwefelsaure Ceroxydul kann sich mit sehr verschiedenen Mengen von Wasser verbinden.

Nach Otto und Beringer scheidet sich aus einer kochenden Lösung von schwefelsaurem Ceroxydul $2.\dot{C}e\dddot{S} + 3\dot{\text{Ħ}}$ ab. Dieses Salz würde demnach bestehen aus:

		Berechnet.
2 $\dot{C}e\dddot{S}$	2350,0	87,442
3 $\dot{\text{Ħ}}$	337,5	12,558
	2687,5	100,000

Wenn man dagegen geglühtes schwefelsaures Ceroxydul in möglichst wenig kaltem Wasser löst, in dem es löslicher ist als in warmem Wasser, und die Lösung allmählich erwärmt, so bilden sich Krystalle, die 4 verschiedene Proportionen von Wasser enthalten können. Diese Salze sind:

Digitized by Google



$$3\,\dot{C}e\dddot{S} + 5\,\dot{H}$$
$$\dot{C}e\dddot{S} + 2\,\dot{\bar{H}}$$
$$3\,\dot{C}e\dddot{S} + 8\,\dot{\bar{H}}$$
$$\dot{C}e\dddot{S} + 3\,\dot{\bar{H}}$$

Diese letzteren 4 Salze bilden sich unter ganz gleichen Umständen, können also nicht willkürlich erzeugt werden. Dabei ist es aber wahrscheinlich, dass sie nie untereinander vermischt vorkommen. Hat sich erst ein Krystall abgeschieden, so nehmen alle darauf folgenden Krystalle dieselbe Form und dieselbe Zusammensetzung an, wie der erste. Unterbricht man aber die Krystallisation und giesst man die Flüssigkeit klar von den zuerst gebildeten Krystallen ab, so kann es geschehen, dass sich aus dieser abgegossenen Lösung Krystalle von anderer Combination und anderer Zusammensetzung absetzen. So erhielt ich aus derselben Lösung beim Erwärmen zuerst 3fach gewässertes Salz und nach dem Abgiessen der übriggebliebenen Lösung bei weiterem Verdampfen, $\frac{3}{8}$ gewässertes Salz.

In der Wärme abgeschiedenes 3fach gewässertes Salz, bildete nach dem Glühen, Wiederauflösen und Krystallisiren bei der Temperatur des Zimmers $\frac{3}{8}$ gewässertes Salz. Ein andres Mal erhielt ich unter denselben Umständen 3fach gewässertes Salz. Alle diese Salze krystallisiren rhombisch und scheinen homöomorph zu sein. Dagegen krystallisiren sie in verschiedenen Combinationen und zeigen auch sonst noch Eigenthümlichkeiten an denen man ihre chemische Natur schon am Ansehen erkennen kann.

$\frac{3}{8}$ gewässertes schwefelsaures Ceroxydul.

Dieses Salz wurde von Czudnowicz beobachtet. Es erzeugte sich beim Erwärmen einer kalt bereiteten concentrirten Lösung und bildete büschelförmig verwachsene Prismen mit einem Brachydoma. Die Krystalle waren, so lange sie von der Flüssigkeit bedeckt wurden, klar und stark glänzend. Der Luft ausgesetzt wurden sie bald trübe, unter Aufnahme von Wasser, dessen Gehalt nach und nach bis 19 p.C. stieg.

Das klare Salz bestand aus $3.\dot{C}e\dddot{S} + 5\dot{\bar{H}}$.

Digitized by Google

		Berechnet.	Gefunden.	
3 $\dot{Ce}\dddot{S}$	3525,0	86,239	86,156	86,709
5 $\dot{H}$	562,5	13,761	13,844	13,291
	4087,5	100,000	100,000	100,000

½ gewässertes schwefelsaures Ceroxydul.

Unter ganz gleichen Umständen wie bei vorigem Salze, erhielt ich büschelförmig gruppirte rhombische Prismen mit einem Makrodoma. Diese Krystalle waren ebenfalls, so lange sie von der Flüssigkeit bedeckt wurden, ganz klar und stark glänzend. An der Luft wurden sie schnell trübe, undurchsichtig und weiss.

Diese Krystalle bestanden aus $\dot{Ce}\dddot{S} + 2\dot{H}$.

		Berechnet.	Gefunden.
1 $\dot{Ce}\dddot{S}$	1175	83,93	83,50
2 $\dot{H}$	225	16,07	16,50
	1400	100,00	100,00

⅜ gewässertes schwefelsaures Ceroxydul.

Diese Verbindung von schwefelsaurem Ceroxydul mit Wasser war bisher noch nicht richtig erkannt worden, obgleich sie am häufigsten entsteht. Das Salz wurde aber bisher mit dem 3fach gewässerten verwechselt. Das ⅜ gewässerte schwefelsaure Ceroxydul bildet sich sowohl beim Erwärmen einer kalt bereiteten Lösung, als auch beim Verdunsten einer solchen Lösung bei der Temperatur des Zimmers. Die Krystalle haben einen sehr charakteristischen Habitus. Sie bilden kurze und dicke rhombische Prismen mit dem Makrodoma. Die Prismenflächen sind gewöhnlich den Seitenkanten parallel gestreift. Diese Krystalle bleiben, auch der Luft ausgesetzt, ganz klar und glänzend. Das ⅜ gewässerte schwefelsaure Ceroxydul hat dieselbe stöchiometrische Constitution wie das bekannte ⅜ gewässerte schwefelsaure Didymoxyd.

Die Form beider Salze ist aber ganz verschieden, indem das Didymsalz monoklinoëdrisch ist. Es ist diess um so auffallender, da sich doch sonst Didymoxyd und Ceroxy-

Digitized by Google

dul so häufig gegenseitig vertreten, und daher offenbar in anderen Fällen isomorph sind. Die Verbindung $3.\dot{R}\dddot{S} + 8\dot{H}$ wäre daher dimorph.

Das $\frac{3}{8}$ gewässerte schwefelsaure Ceroxydul bestand aus:

		Berechnet.		Gefunden.	
$3\ \dot{C}e\dddot{S}$	3525	79,661	79,80	79,60	79,68
$8\ \dot{H}$	900	20,339	20,20	20,40	20,32
	4425	100,00	100,00	100,00	100,00

3fach gewässertes schwefelsaures Ceroxydul.

Dieses Salz wurde schon häufig beobachtet.

Czudnowicz erhielt es in luftbeständigen 6seitigen Prismen mit 6flächiger Zuspitzung, also in einer Combination von Prisma, Pinakoïd, Pyramide und Doma. Es krystallisirte aus einer kaltbereiteten Lösung bei gelindem Abdampfen im Wasserbade und auch bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure.

Ich erhielt dieses Salz auf ganz gleiche Weise in luftbeständigen, büschelförmig-gruppirten, rhombischen Prismen, in der Combination von Prisma und Pyramide. Das Salz enthielt nach Czudnowicz 22,829—22,415 und 22,099 p.C. Wasser. Ich erhielt 22,20 p.C. Wasser. Das Salz besteht demnach aus:

		Berechnet.
$1\ \dot{C}e\dddot{S}$	1175	77,69
$3\ \dot{H}$	337,5	22,31
	1512,5	100,00

Digitized by Google

XV.
Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Königsberg.

Von

H. Werther.

(Fortsetzung v. Bd. XCI, 396.)

XI. Beiträge zur Kenntniss des Thalliums.

Ueber das Aequivalent des Thalliums habe ich nach meiner neulichen Mittheilung (a. a. O. p. 394) weitere Versuche mit der Zersetzung des Jodürs angestellt und diesen zufolge möchte sich die Zahl 204 um ein weniges vermindern. Es gelang nämlich, die Zersetzung des Jodthalliums statt durch Zink und Kalilauge einfacher durch ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd zu bewerkstelligen, wodurch die Bestimmungsmethode des Jods als Jodsilber zuverlässiger erscheint. Kocht man fein zerriebenes Jodthallium mit Ammoniak unter zeitweiligem Zusatz von Silbernitratlösung, so verändert das ungelöste Salz sehr bald seine citronengelbe Farbe in eine gelblich-weisse und in kurzer Zeit ist das Jod vollständig an Silber gebunden. Man hat dann nur noch die Lösung einigermassen vom Ueberschuss des Ammoniaks frei zu kochen, mit Salpetersäure anzusäuern und das Jodsilber auszuwaschen, was sehr schnell geschieht. In der Anwendung des Verfahrens liegt es jedoch, dass man auf die gleichzeitige Ermittelung des Thalliums verzichtet, weil die Trennung des letztern vom Silber durch Salzsäure eine ungenaue ist. Wenigstens habe ich mich bei derartigen Bemühungen davon überzeugt, dass auch nach noch so langem Auswaschen mit heissem Wasser das Jodsilber im Spectroskop die Anwesenheit des Thalliums erkennen liess. Die analytischen Daten über diese Versuche folgen unten.

Die Löslichkeit des Thalliumjodürs hatte ich in meiner früheren Mittheilung a. a. O. p. 393 auf die Autorität von

Digitized by Google

Crookes zu $\frac{1}{4000}$ angegeben. Die vielfachen Bestimmungen, die ich indess seit der Zeit gemacht hatte, erweckten in mir die Ueberzeugung, dass die Löslichkeit jenes Salzes nicht so beträchtlich sein könne, wie Crookes angiebt, sonst hätten die Zahlen, die ich in Analysen ohne Anwendung ammoniakalischer Lösung erhielt, sich von den berechneten viel weiter entfernen müssen. Es hat sich bei diesen Versuchen nun allerdings eine bedeutend geringere Löslichkeit des Jodürs in Wasser herausgestellt, dieselbe ist aber immer noch gross genug, um bei der Bestimmung des Thalliums als Jodür eine Correction für den Fall erwünscht zu machen, dass man in kaltem Wasser schwer lösliche Salze (z. B. schwefelsaures Kali) aus dem Niederschlage auszuwaschen hat. Es löste sich nach meinen Versuchen im Mittel

1 Th.	Jodthallium	in 20000	Th.	Wasser	bei	+ 13,5° C.
„	„	10000	„	„	„	+ 23,4° C.
„	„	5400	„	„	„	+ 45° C.

Das Verfahren bei der Löslichkeitsbestimmung war so, dass unter häufigem Umrühren das Jodthallium mit Wasser behandelt, die Lösung in eine bedeckte Platinschale filtrirt und dann gewogen und verdampft würde. Hierbei liegt der Fehler, der in Folge der statthabenden Verdunstung eintritt, so, dass die wirkliche Löslichkeit ein wenig geringer ist, als die Versuche sie angeben, namentlich für die Temperatur von 45° C. Man wird daher, wenn das Auswaschen mit Wasser von 23° C. vorgenommen wird, die Correction für das erhaltene Jodthallium dahin bemessen können, dass man seinem Gewicht für jede 100 C.C. Waschwasser 0,01 Grm hinzuaddirt. Nur in seltenen Fällen habe ich mehr als 40—50 C.C. Waschwasser gebraucht, wenn ich durch Decantation auswusch.

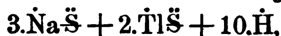
Die Löslichkeit des Jodürs in 85procentigem Weingeist ist viel geringer, es löst sich 1 Th. des Salzes bei + 13,5° C. in 56330 Th. Wo es daher angeht, ist es räthlich, mit Weingeist auszuwaschen.

In Bezug auf die Reduction des braunen Oxyds beim Trocknen hat sich die Vermuthung, die ich früher aussprach (a. a. O. p. 392), in der That bestätigt, aber ich darf nicht

Digitized by Google

verschweigen, dass das dabei gewonnene kohlensaure Oxydul etwas Sulfat enthielt. Nachdem ich das früher erwähnte Oxyd während eines Monats täglich etwa 4—5 Mal von 115—120° erhitzt, darauf völlig ausgewaschen und das Waschwasser zur Trockne verdampft und gewogen hatte, ergab sich eine Verminderung von 0,885 Grm. $\dddot{Tl}$ auf 0,590 Grm. und der Rückstand des Waschwassers betrug 0,3115 Grm. Er hätte unter der Voraussetzung, dass es nur $\dot{Tl}\ddot{C}$ war, nicht mehr als 0,3028 Grm. betragen sollen; der Ueberschuss mag auf Rechnung des entstandenen Sulfats zu setzen sein. Um aber die Anwesenheit dieses zu erklären, bleibt nur ein Ausweg übrig. Nachdem ich mich an dem Reste des braunen Oxyds nach dem letzten Auswaschen davon überzeugt hatte, dass in ihm keine Spur Schwefelsäure oder auch Schwefel enthalten war, konnte ich die Entstehung der Schwefelsäure nur auf Rechnung derjenigen schwefligen Säure setzen, welche beim Verbrennen des Leuchtgases unter dem Bunsen'schen Trockenapparat in letzteren eindringt und um so leichter in Schwefelsäure übergeht, als das braune Thalliumoxyd äusserst begierig an dieselbe Sauerstoff abtritt.

Unterschwefligsaures Natron-Thalliumoxydul,



$$3.\dot{Na}\ddot{\bar{S}} + 2.\dot{Tl}\ddot{\bar{S}} + 10.\dot{H},$$

erhält man leicht, wenn man Thalliumchlorür in kochender Lösung von unterschwefligsaurem Natron löst. Beim Erkalten scheiden sich lange seidenglänzende in einander verfilzte Nadeln aus, welche leicht durch Abwaschen mit kaltem Wasser gereinigt werden können. In einer passenden Menge heissen Wassers gelöst, scheiden sie sich beim Erkalten eben so wieder aus, wenn man aber nur wenig Wasser anwendet, so erhält man beim Erkalten kleine körnige Krystalle, die ebenfalls Natron, Thalliumoxydul und unterschweflige Säure enthalten, von denen ich aber nicht untersucht habe, ob sie dieselbe Verbindung wasserfrei oder mit weniger Wasser sind, oder ob sie die beiden Constituenten des Doppelsalzes in andern relativen Proportionen enthalten. Beim Glühen des oben genannten Salzes in einer verschlossenen Glasröhre entsteht neben Schwefelnatrium und Natron-

Digitized by Google

sulfat geschmolzenes lebhaft glänzendes Thalliumsulfuret, welches sich an der Luft viel längere Zeit ohne Oxydation hält, als das auf nassem Wege dargestellte Sulfuret.

Thallium-Siliciumfluorür, $TlF + SiF_2$, scheidet sich aus einer Lösung des kohlensauren Thalliumoxyduls in einer viel Kieselsäure gelöst enthaltenden Flusssäure beim Verdampfen in so verzerrten regulären Octaëdern aus, dass sie als sechsseitige Tafeln erscheinen. Die Messung ergab indess trotz der ungünstigen Ausbildung der Flächen in den Endkanten der Winkel 109 bis 111° 38′ (statt 109° 26′) und in der Ecke den Winkel 70° 35′ bis 70° 58′ (statt 70° 36′). Das Salz ist ungemein leicht in Wasser löslich und kann stets beim Verdampfen in der Wärme oder auch über Schwefelsäure in denselben Krystallen wieder gewonnen werden. Wird seine Lösung mit Ammoniak versetzt, so scheidet sich nach wenigen Augenblicken eine flockige Masse aus, die bald krystallinische Beimengung erhält und aus welcher durch Ueberschuss von Ammoniak ein Thalliumgehalt nicht zu entfernen ist (wahrscheinlich ein basisches Thalliumsiliciumfluorür oder eine Verbindung mit Ammoniak). Zur Bestimmung des Thalliums wurde die Lösung mit Jodkalium gefällt und im Filtrat mit Ammoniak die Kieselsäure; diese Bestimmungsweise aber gab keine besseren Resultate, als dass man die oben angegebene Formel für dieses Salz als sehr wahrscheinlich betrachten darf. Denn mit dem Jodthallium hatte sich etwas Kieselfluorkalium ausgeschieden und an der Kieselsäure bemerkte man ein namhaftes Deficit aus begreiflichen Gründen. Zur Controle wurde das Jodthallium nachher in Sulfat verwandelt.

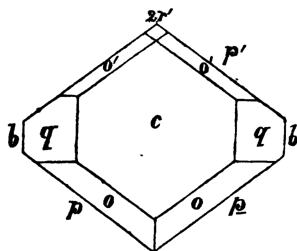
Die isomorphen Doppelsulfate des Thalliums. Die in vielen Beziehungen so grosse Aehnlichkeit gewisser Thalliumverbindungen, besonders des Alauns, $\dot{\mathrm{T}}\mathrm{l}\dddot{\mathrm{S}} + \dddot{\bar{\mathrm{A}}}\mathrm{l}\dddot{\mathrm{S}}_3 + 24\dot{\mathrm{H}}$, mit denen des Kaliums veranlasste mich zu der Darstellung der Doppelsalze der Magnesiareihe, welche auch in der That mit denen des Kalis und Ammoniaks isomorph sind. Ich gebe im Nachstehenden die krystallographische Beschreibung, welche dafür Zeugniss ablegen wird, und am Ende dieser Mittheilung die analytischen Belege.

Digitized by Google

Unter diesen Doppelsalzen erhält man am leichtesten die des Zinkoxyds und Nickeloxyduls, schwieriger die des Eisenoxyduls und der Magnesia, weil die beiden letztern leichter in Wasser löslich sind als die ersten und am leichtesten unter allen löst sich die Talkerdeverbindung. Alle können nur gewonnen werden, wenn das mit dem schwefelsauren Thalliumoxydul zu verbindende andere Sulfat in merklichem Ueberschuss vorhanden ist, widrigenfalls scheidet sich das Thalliumsulfat zum grössten Theil allein aus. Von den fertig gebildeten Doppelsalzen lassen sich das Nickel- und Zink-Salz leicht umkrystallisiren, wenn man sie in wenig kochendem Wasser löst, das Eisenoxydulsalz aber zersetzt sich ziemlich leicht, indem es etwas Sauerstoff aufnimmt und man erleidet bei den Umkrystallisationen erhebliche Verluste. Das Magnesiasalz spaltet sich zum grössten Theil und bei successivem Verdampfen erhält man fast alles in beide Constituenten getrennt wieder.

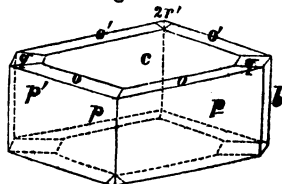
Schwefelsaures Nickel-Thalliumoxydul, $\dot{\mathrm{N}}\mathrm{i}\dddot{\mathrm{S}} + \dot{\mathrm{T}}\mathrm{l}\dddot{\mathrm{S}} + 6\dot{\bar{\mathrm{H}}}$ bildet grüne, undurchsichtige Krystalle, deren Flächen grösstentheils sehr lebhaft spiegeln; sie sind luftbeständig, wie alle andern noch zu erwähnenden Doppelsulfate, verlieren bei 120° ihr Wasser, können ohne Zersetzung bis über 300° erhitzt werden, schmelzen unter der Rothgluth und zersetzen sich erst in lebhafter Rothgluth. Das entwässerte Salz sieht erkaltet gelblich aus, geschmolzen in der Hitze orangeroth.

Fig. I.



Die Krystalle sind zwei- und eingliedrige Prismen mit basischer und einer hintern schiefen Endfläche, zugehörigem Octaëder *o* und *o'* und den Paaren *b* und *q*. Fig. 1 giebt die horizontale Projection, Fig. 2 eine perspectivische Zeichnung. Vorwaltend ausgebildet sind stets die Prismenflächen und die

Fig. II.



Digitized by Google

basische Endfläche, stets vorhanden sind die Flächenpaare o', q und b, wenn auch bisweilen sehr klein; dagegen fehlt sehr häufig das vordere Augitpaar o. Die mit * markirten Messungen sind bei der Berechnung zu Grunde gelegt.

$$a : b : c = 0{,}7431 : 1 : 0{,}4990$$
$$o = 73^0\ 21'.$$

Gemessen.		Berechnet.	
$p' : c =$	$76^0\ 30'$*	$A = 130^0\ 18'$	$B = 141^0\ 8'$
$q : q =$ an c	$128^0\ 55'$*	$C = 118^0\ 24'$	$D = 78^0\ 42'$
$p : p =$	$109^0\ 6'$*	$p : \underline{p}$	$70^0\ 54$
$o' : o' =$	$130^0\ 5'$		$130^0\ 18'$
$o : o =$	$141^0\ 13'$		$141^0\ 8'$
$q : b =$	$115^0\ 42'$		$115^0\ 33'$
$c : {}^2r' =$	$115^0\ 14'$		$115^0\ 33'$

Schwefelsaures Zinkoxyd-Thalliumoxydul, $\dot{Z}n\ddot{S} + \dot{T}l\ddot{S} + 6\dot{H}$, ähnelt dem Nickelsalz, unterscheidet sich aber von ihm durch die stete Abwesenheit der Flächen o und die starke Verzerrung der Krystalle. Fig. 3 giebt die horizontale Projection, Fig. 4 die perspectivische Ansicht. Bisweilen fehlt c und dann schneiden sich die vergrösserten q in der Mitte des Krystalls, stets sind b, o' und ${}^2r'$ äusserst klein und zuweilen c mit q und o' so schmal, dass die Krystalle als lang gedehnte Säulen erscheinen. Dieselben sind farblos, lebhaft glasglänzend und verhalten sich sonst wie das vorher beschriebene Nickelsalz.

Fig. III.

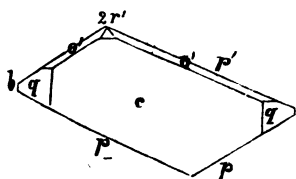
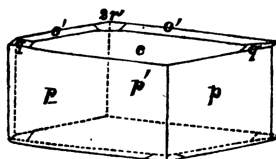


Fig. IV.



$$a : b : c = 0{,}7406 : 1 : 0{,}4956$$
$$o = 73^0\ 39'.$$

Digitized by Google

Gemessen.		Berechnet.	
$p' : c =$	76° 44'*	$A =$ 130° 38'	$B =$ 141° 12'
$q : q =$ an c	129° 8'*	$C =$ 118° 29'	$D =$ 78° 28'
$\underline{p} : p =$	109° 12'	$p : p' =$	70° 48'
$o' : o' =$	130° 10'		130° 38'
$c : q =$	154° 45'		154° 34'
$c : {}^2r' =$	115° 41'		115° 53'
$c : \underline{p} =$	103° 12'		103° 16'

Schwefelsaures Eisen-Thalliumoxydul, $\dot{Fe}\dddot{S} + \dot{Tl}\dddot{S} + 6\dot{H}$, bildet blassgrüne glänzende Krystalle, welche weit unter der Rothgluth ihr Wasser abgeben, aber dabei alles Eisen in den Zustand des Oxyds übergehen lassen, wenn lange genug erhitzt wird. Es geschieht diess bei einer Temperatur bei welcher vom Thalliumsulfat noch nichts verflüchtigt wird und man kann daher letzteres vom basisch schwefelsauren Eisenoxyd mittelst Wassers trennen. So habe ich einmal das Salz analysirt. Beim langsamen Erhitzen schmilzt das Salz nicht völlig, sondern backt nur zusammen. Die Krystalle besitzen meistens die Gestalt und die Flächen, wie sie die horizontale Projection Fig. 5 zeigt, nur ist ${}^2r'$ in der Regel vorwaltend gross ausgebildet. Die Abstumpfungsflächen a, die sich in der perspectivischen Zeichnung Figur 6 finden, habe ich unter 26 gut ausgebildeten Krystallen nur einmal beobachtet. Obwohl das Salz nicht verwittert, so erblinden doch leicht mehrere der Flächen und desshalb sind die Messungen an diesen Krystallen nicht so befriedigend ausgefallen als an den vorigen Doppelsalzen.

Fig. V.

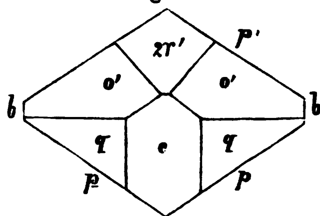
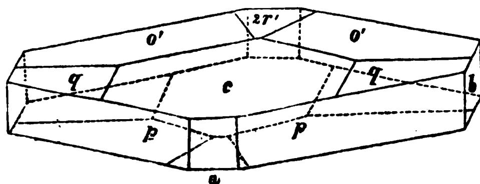


Fig. VI.



$$a : b : c = 0{,}7085 : 1 : 0{,}4966$$
$$o = 74^0\ 8'$$

Gemessen.	Berechnet.	
$p' : c = 77^0\ 7'$*	$A = 131^0\ 10'$	$B = 141^0\ 32'$
$p : p' = 70^0\ 38'$*	$C = 116^0\ 5'$	$D = 80^0\ 22'$
$q : q = 128^0\ 57'$*		
$\underline{p} : p = 109^0\ 24'$		$109^0\ 22'$
$o' : o' = 130^0\ 47'$		$131^0\ 10'$
$c : {}^2r' = 115^0\ 45'$		$114^0\ 35'$
${}^2r' : a = 137^0\ 50'$ circa		$139^0\ 33'$

Schwefelsaures Magnesia-Thalliumoxydul, $\dot{\mathrm{Mg}}\dddot{\mathrm{S}} + \dot{\mathrm{Tl}}\dddot{\mathrm{S}} + 6.\dot{\mathrm{H}}$, gleicht in der Farbe, Form und Ausbildungsweise ganz dem Zinksalz, nur sind o' und ${}^2r'$ so überaus klein, dass ihre Neigung nicht gemessen werden konnte. Das Salz schmilzt weit unter der Rothgluth und verhält sich sonst wie das Zinksalz, doch ist es in Wasser beträchtlich leichter löslich.

Gemessen.		Berechnet.
$p' : c = 76^0\ 42'$	daraus	$o = 73^0\ 36'$
$c : q = 154^0\ 22'$		$a : b : c = 0{,}7422 : 1 : 0{,}5002$
$\underline{p} : p = 109^0\ 6'$		$A = 130^0\ 18'$ $B = 141^0\ 0'$
		$C = 118^0\ 14'$ $D = 78^0\ 54'$

Berechnet.

$p : p$ an b	$= 70^0\ 54'$
$q : q$ an c	$= 128^0\ 34'$
$o' : o'$	$= 130^0\ 18'$
${}^2r' : c$	$= 115^0\ 36'$

Das *schwefelsaure Thalliumoxydul*, dessen Krystallform V. Lang mit der des schwefelsauren Kalis isomorph fand, habe ich niemals in gut bestimmbaren Krystallen erhalten können. Doch lässt die Isomorphie der eben beschriebenen Doppelsulfate keinen Zweifel über die der einfachen Sulfate. Da die Gestalten, unter denen sich das Thalliumsulfat aus völlig neutralen Lösungen ausscheidet, sehr merklich von denen abweichen, die es aus stark sauren Lösungen annimmt, so habe ich näher untersucht, ob nicht in letzteren etwa ein saures Salz zu finden sei. Aber alle Analysen wiesen bis auf kleine Ueberschüsse an Schwefelsäure, die beim blossen Abpressen des aus sehr sauren Lösungen erhaltenen wohl erklärlich sind, nur die Zusammensetzung des neutra-

Digitized by Google

len Salzes auf. Es scheint also kein saures schwefelsaures Thalliumoxydul zu existiren.

Analytische Belege für die Untersuchung der Thalliumverbindungen.

1) *Analyse des Jodürs TlJ, und daraus Ermittelung des Aequivalentgewichts.*

a) 0,72 Grm. TlJ mit Zink und Kalilauge zersetzt gaben 0,51 Grm. AgJ.

b) 0,96 Grm. TlJ mit Zink und Kalilauge zersetzt gaben 0,679 Grm. AgJ.

c) 2,072 Grm. TlJ mit Zink und Kalilauge zersetzt gaben 1,472 Grm. AgJ.

d) 0,385 Grm. TlJ mit Zink und Kalilauge zersetzt gaben 0,273 Grm. AgJ.

e) 1,068 Grm. TlJ mit Zink und Kalilauge zersetzt gaben 0,759 Grm. AgJ.

f) 1,375 Grm. TlJ mit NH_3 und $\mathring{A}g\dddot{N}$ zersetzt gaben 0,978 Grm. AgJ.

g) 1,54 Grm. TlJ mit NH_3 und $\mathring{A}g\dddot{N}$ zersetzt gaben 1,095 Grm. AgJ.

h) 1,38 Grm. TlJ mit NH_3 und $\mathring{A}g\dddot{N}$ zersetzt gaben 0,981 Grm. AgJ.

Daraus berechnet sich das Aequivalent

aus a = 204,7
b = 205,3
c = 204,0 } Mittel 204,4
d = 204,5
e = 203,6

f = 203,5
g = 203,3 } Mittel 203,5.
h = 203,6

Bei den Versuchen, das Thalliumjodür durch concentrirte Schwefelsäure in neutrales Sulfat zu verwandeln lieferten

0,198 Grm. Jodür 0,151 Grm. Sulfat, sie hätten 0,157 geben sollen.

0,301 Grm. Jodür 0,228 Grm. Sulfat, sie hätten 0,2292 geben sollen.

Digitized by Google

0,255 Grm. Jodür 0,183 Grm. Sulfat, sie hätten 0,194 geben sollen.

Diese Methode ist also zu unzuverlässig; weil man den Hitzegrad, bei welchem alle überschüssige Schwefelsäure entfernt ist und noch keine Verflüchtigung des Salzes eintritt, zu schwer richtig trifft.

2) *Löslichkeit des Thalliumjodürs in Wasser und Weingeist von cca. 85 p.C.*

a) 0,0015 Grm. Jodür lösen sich in 30,8505 Grm. Wasser von + 13° C.

1 in 20000

b) 0,002 Grm. Jodür lösen sich in 29,309 Grm. Wasser von + 19,4° C.

1 in 14654

c) 0,0015 Grm. Jodür lösen sich in 17,9315 Grm. Wasser von + 23° C.

1 in 11954

0,0015 Grm. Jodür lösen sich in 16,2635 Grm. Wasser von + 23,4° C.

1 in 10842

0,002 Grm. Jodür lösen sich in 18,2281 Grm. Wasser von + 23,4° C.

1 in 9110

d) 0,0055 Grm. Jodür lösen sich in 27,236 Grm. Wasser von + 45° C.

1 in 5407.

e) 0,00025 Grm. Jodür lösen sich in 14,08375 Weingeist von + 13,4° C.

1 in 56336.

3) *Analyse des Thalliumchlorids.*

Ausser dem in der frühern Mittheilung (a. a. O. p. 391) erwähnten $TlCl_3 + 2\dot{H}$ habe ich einmal sehr lange zerfliessliche Nadeln analysirt, welche in ihrer Bildung im Vacuo dem eben erwähnten Salze mit 2 Aeq. Wasser voranzugehen scheinen.

a) 0,523 Grm. verloren 0,163 Grm. bei 100° = 31,17 p.C.

b) 0,84 Grm. mit überschüssigem Jodkalium versetzt und das freie Jod mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron titrirt, verbrauchten von letzterem so viel, dass sich daraus 0,496 Grm. Jod = 0,1386 Chlor berechnet und der Niederschlag an Thalliumjodür betrug 0,616 Grm. = 0,4458 Grm. TlCl, (Tl = 204 gesetzt).

Digitized by Google

Das obige Salz enthielt also 0,4458 TlCl + 0,1386 Cl und die Differenz 0,2556 war Wasser. In 0,4458 TlCl sind 0,3797 Tl. Es stellt sich also die procentige Rechnung so:

	Gefunden.		Berechnet.
TlCl	53,07		53,75
Cl_2	16,50		15,93
$\dot{H}_{15}$	30,43	(aus d. Differenz)	30,32
	31,17	(direct best.)	

4) Um die stöchiometrische Zusammensetzung des Thalliumoxyds $\dddot{Tl}$ zu ermitteln, wurden 0,56 Grm. im Wasserstoffstrom geglüht und das gebildete Wasser in einem Chlorcalciumrohr aufgefangen. Es betrug 0,047 Grm. Der Glührückstand war dunkelbraun, sah jedoch nicht wie Metall aus. Die Voraussetzung, dass $\dddot{Tl}$ durch Wasserstoff in $\dot{Tl}$ zurückgeführt werde, würde aus 0,56 Grm. eine Wasserausbeute von 0,0442 verlangen. Es scheint also eine theilweise aber geringe Reduction zu Metall stattgefunden zu haben. Aus den Zahlen des Versuchs lässt sich demnach kein endgültiger Schluss machen.

Eben so ungenügend fiel die Erhitzung des Lamy'schen sogen. gelben Sesquichlorürs im Wasserstoffstrom aus. Unter zeitweiligen Explosionen bildete sich allerdings Chlorwasserstoff, aber das entstandene Chlorür sublimirte in die Ableitungsröhre und störte die genaue Bestimmung. Aber schon daraus, dass 0,1255 Grm. Substanz nur 0,015 AgCl = 0,0049 Cl lieferten, kann man ersehen, dass das Sesquichlorür nicht der Formel $\mathrm{\overline{T}lCl_3}$ entspricht, sondern wie ich früher hervorhob, eine Verbindung von Chlorür mit Chlorid ist.

5) *Die Zersetzung des Thalliumoxyds beim Erhitzen betreffend.*

0,885 Grm. bei 120° getrocknet und dann in den jedesmaligen Intervallen mit Wasser völlig ausgewaschen, bis Jodkalium im Waschwasser keine Trübung mehr ergab, verlor

nach	3 Stunden	0,03	Grm.
nach weitern	3 „	0,003	„
„ „	4 „	0,01	„
„ „	1 „	0,001	„

Digitized by Google

nach weitern	4	Stunden	0,010	Grm.
„ „	3	„	0,010	„
„ „	5	„	0,007	„
„ „	1	„	0,011	„
„ „	3	„	0,017	„
„ „	2	„	0,001	„

6) *Analyse des schwefelsauren Thalliumoxyduls.*

a) 1,02 Grm. von Schwefelsäure durch Glühen völlig befreites Salz gaben 1,336 TlJ und 0,47 $\dot{Ba}\dddot{S}$.

b) 2,524 Grm. gaben 3,313 Grm. TlJ und 1,167 $\dot{Ba}\dddot{S}$.

c) 2,668 Grm. aus stark saurer Lösung in Prismen ausgeschieden und abgepresst gaben 1,401 $\dot{Ba}\dddot{S}$ (der sich mit $\dot{Ba}\ddot{\ddot{N}}$ verunreinigt auswies).

d) 1,13 Grm. aus stark saurer Lösung in breiten Blättern ausgeschieden gaben bei 110° 0,002 Verlust und 0,523 Grm. $\dot{Ba}\dddot{S}$.

Die Zusammensetzung in 100 Th. ist also

Atgew.	Berechn.		Gefunden. a.	b.	c.	d.
40	15,88	Schwefelsäure	15,87	15,86	18,00	15,904
212	84,12	Thalliumoxydul	—	84,03	—	—
252						

7) *Thalliumsiliciumfluorür* $TlF + SiF_2$.

0,864 Grm. mit Jodkalium gefällt gaben 1,305 eines Gemenges von Jodthallium und Kieselfluorkalium, aus welchem durch Zersetzung mit Schwefelsäure und Ausfällung der Lösung mit Jodammonium

1,032 TlJ und 0,256 $\dot{K}\dddot{S}$ erhalten wurden,
1,037 „ „ 0,2726 „ verlangt die Rechnung.

Der bedeutende Verlust an Kali erklärt sich durch das beim Auswaschen entfernte Kieselfluorkalium, welches im Filtrat von der ursprünglichen Fällung mit Jodkalium durch Chlorbaryum nachweisbar war. Aber der geringe Niederschlag von Kieselfluorbaryum wurde nicht bestimmt.

8) *Analyse des unterschwefligsauren Doppelsalzes.*

1,333 Grm. verloren bei 120° 0,15 = 11,33 p.C., wurden mit Jodammonium gefällt und gaben

$$1{,}037\ TlJ = 0{,}8145\ \dot{Tl}\ddot{S}$$
$$0{,}333\ \dot{Na}\dddot{S} = 0{,}379\ \dot{Na}\ddot{S}$$

Digitized by Google

also in 100 Th. nach der Formel $3.\dot{Na}\dddot{S} + 2.\dot{Tl}\dddot{S} + 10.\dot{H}$.

	Gefunden.	Berechnet.
$\dot{Tl}\dddot{S}$	61,10	61,38
$\dot{Na}\dddot{S}$	28,43	28,00
$\dot{H}$	11,33	10,62

9) *Analyse der isomorphen Doppelsulfate.*

a) *Das Nickeloxydulsalz*, $\dot{Ni}\dddot{S} + \dot{Tl}\dddot{S} + 6.\dot{H}$.

1,464 Grm. verloren bei 120° 0,197 und bis unter schwacher Rothgluth nichts weiter; sie lieferten nach Beseitigung des Thalliumjodürs, welches nicht bestimmt wurde,

0,147 Grm. $\dot{Ni}$ = 0,3059 $\dot{Ni}\dddot{S}$.

Berechnet.		Gefunden.
20,10	$\dot{Ni}\dddot{S}$	20,88
14,10	$\dot{H}$	13,45

b) *Das Eisenoxydulsalz* $\dot{Fe}\dddot{S} + \dot{Tl}\dddot{S} + 6.\dot{H}$.

1,6255 Grm. verloren bei 120° 0,2285 Grm. und lieferten

1,009 $\dot{Ba}\dddot{S}$ und 0,174 $\dddot{Fe}$ = 0,1566 $\dot{Fe}$

Berechnet.		Gefunden.
10,47	$\dot{Fe}$	9,7
20,94	$\dddot{S}$	21,28
14,14	$\dot{H}$	14,06

c) *Das Zinkoxydsalz.*

2,804 Grm. verloren unter der Rothgluth 0,43 Grm. und gaben 2,351 Grm. TlJ und 0,302 $\dot{Zn}$.

Berechnet.		Gefunden.
65,19	$\dot{Tl}\dddot{S}$	63,98
20,83	$\dot{Zn}\dddot{S}$	21,47
13,98	$\dot{H}$	15,34

d) *das Magnesiasalz*, von Herrn Zschiesche analysirt

1,242 Grm. verloren 0,203 und gaben 1,1 Grm. TlJ und 0,78 Grm. $\dot{Ba}\dddot{S}$.

Berechnet.		Gefunden.
21,86	$\dddot{S}$	21,42
57,92	$\dot{Tl}$	56,73
14,75	$\dot{H}$	16,37
5,47	$\dot{Mg}$	(5,48) durch Diff.

(Fortsetzung folgt.)

Digitized by Google

XII. Ueber eine bisher noch nicht beobachtete Entstehungsweise der Unterschwefelsäure.

So weit meine Nachforschungen in der Literatur reichen, kennt man bis jetzt nur drei Bildungsweisen der Unterschwefelsäure: die Welter's; $\ddot{\mathrm{Mn}} + 2\ddot{\mathrm{S}} = \dot{\mathrm{Mn}}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{\bar{\mathrm{S}}}}$, die Gèlis': $\overset{\cdots}{\bar{\mathrm{F}}\mathrm{e}}\ddot{\mathrm{S}}_3 = \dot{\mathrm{Fe}}\ddot{\mathrm{S}} + \dot{\mathrm{Fe}}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{\bar{\mathrm{S}}}}$ und die Jacquelin's, wonach eine wässerige Lösung von schwefliger Säure nach Monate langem Aufbewahren etwas Unterschwefelsäure enthält.

Zwei meiner Schüler, mit Untersuchungen über das Selen in verschiedenen Richtungen beschäftigt, sind eben im Begriff einen ziemlich complicirten chemischen Process aufhellen zu wollen, bei welchem neben unterschwefliger Säure und vielleicht einer niederen noch unbekannten Säurestufe des Selens auch *Unterschwefelsäure* entsteht.

Herr Stud. Rathke machte bei der Darstellung grösserer Quantitäten Selen in fein vertheiltem Zustande von dem zuerst von Graf Schaffgotsch angewendeten Verfahren Gebrauch; darnach löst sich Selen in kochender Lösung schwefligsaurer Alkalien reichlich auf und fällt, wenn es schwefelfrei war, bei Zusatz von Salzsäure schwefelfrei wieder nieder; ich muss aber hinzufügen vorausgesetzt, dass die Salzsäure sogleich oder bald nach geschehener Lösung hinzugefügt wird. Es war von Interesse, den chemischen Vorgang hierbei zu verfolgen und so haben denn Herr Rathke und Herr Zschiesche eine Reihe Versuche angestellt, bei denen sich die Entstehung der Unterschwefelsäure und unterschwefligen Säure als Thatsache herausgestellt hat, ohne dass bis jetzt eine genügende Erklärung der gesammten Erscheinungen dabei gefunden worden ist.

Nicht blos die schwefligsauren Alkalien, sondern auch die schwefligsaure Magnesia löst Selen reichlich auf, nach Hrn. Zschiesche's Versuchen lösten 365 Th. $\dot{\mathrm{K}}\ddot{\mathrm{S}}$ 102 Th. Selen und 360 Th. $\dot{\mathrm{M}}\mathrm{g}\ddot{\mathrm{S}} + 3\dot{\mathrm{H}}$ lösten 116 Th. des Metalloids; diess giebt für ersteres Salz etwa auf 4 Aeq. Schwefel 3 Aeq. Selen und für letzteres Salz nahezu gleiche Aequivalente.

Dampft man die gesättigte Lösung des Selens in schwefligsaurem Kali oder Natron schnell zu hinreichend

Digitized by Google

starker Concentration ab, so scheidet sich ein Haufwerk theils prismatischer, theils blättriger Krystalle aus, die von ausgeschiedenem Selen roth gefärbt sind. Diese Selenausscheidung konnte Herr Rathke auch nicht hindern, wenn er die klare farblose Lösung im Wasserstoffstrom verdampfte und darin krystallisiren liess. Giesst man die Mutterlauge (I) ab und bringt das Krystallhaufwerk auf Papier, so findet man, dass unter verwitternden Krystallen, welche wesentlich schwefligsaures Salz enthalten, glasglänzende luftbeständige sich befinden. Diese sind, wie ich mich aus Winkelmessungen der gut bestimmbaren Krystalle überzeugt habe, *unterschwefelsaures Kali* resp. *Natron.* Löst man das Krystallhaufwerk auf, giesst die Lösung von Selen ab und verdampft sie, so scheidet sich wiederum Selen ab und man erhält ein ganz ähnliches Gemenge von schwefligsaurem und unterschwefligsaurem Salz.

Wird die Mutterlauge (I) verdampft, so liefert auch sie bei successivem Eindampfen noch ein wenig Selen, zuletzt aber nichts mehr und dann bestehen die Krystalle aus wenig schwefelsaurem und viel unterschwefligsaurem Salz, auch setzt sich dabei etwas Schwefel ab.

Ob bei der Lösung in schwefligsaurem Ammoniak und schwefligsaurer Magnesia auch Unterschwefelsäure entsteht, ist durch die unzweifelhafte Gewinnung der betreffenden Krystalle noch nicht festgesetzt, aber bei dem Magnesiasalz sind schon Anzeichen dafür vorhanden. Schwefligsaurer Baryt, auch wenn er in wässeriger schwefliger Säure gelöst ist, besitzt für Selen kein Lösungsvermögen.

Wie man die Entstehung der Unterschwefelsäure im vorliegenden Fall erklären soll, hat sich trotz zahlreicher und mühseliger Versuche der beiden Herrn Laboranten noch nicht mit Sicherheit ermitteln lassen. Ob etwa die Gleichung $2.\dot{Na}\ddot{S} + Se = NaSe + \dot{Na}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{S}}$ Anwendung finden mag, ob auf eine Einwirkung des Luftsauerstoffs hinterdrein Bezug genommen werden müsse, ob die gleichzeitige Entstehung einer Schwefel und Selen enthaltenden Säure mit im Spiel sei, das wird sich hoffentlich durch die weiteren Bemühungen der beiden Herren bald herausstellen. W.

Digitized by Google

XVI.
Notizen.

1) Analyse des Wassers aus dem todten Meere.

Roux (Compt. rend. t. LVII, p. 602) hat das Wasser des todten Meeres, welches schon vielfach analysirt worden ist (vergl. namentl. Marchand dies. Journ. XLVII, 353) aufs Neue untersucht.

Eine Vergleichung dieser Analysen bestätigt aufs Neue, dass die Zusammensetzung dieses Wassers sowohl nach Quantität als Qualität der Bestandtheile veränderlich ist, eine Erscheinung die man bekanntlich an vielen Mineralwässern beobachtet hat, während bis jetzt nur das Wasser des Oceans sich an allen Orten als gleich zusammengesetzt erwies.

Das Wasser war am 24. April 1862 nicht weit von der Mündung des Jordans von Abbé Person gesammelt worden. Es war schwach alkalisch, färbte sich durch einige Tropfen alkoholischer Blauholzlösung carminroth und trübte sich bei kurzem Erwärmen nicht merklich. Der Verdampfungsrückstand in einer Retorte ziemlich stark erhitzt gab ein Sublimat von Salmiak, und auch nach Boussingault's Methode konnten merkliche Mengen Ammoniak nachgewiesen werden.

100 Grm. Wasser gaben 23,756 Grm. graulichweissen Verdampfungsrückstand bei 100°, der nach dem Glühen (unter Berücksichtigung der aus dem Chlormagnesium entwichenen Salzsäure) 20,600 Grm. wog und folgende Zahlen bei der Analyse gab:

Chlormagnesium	9,466
Chlornatrium	6,126
Chlorcalcium	3,152
Chlorkalium	1,388
Brommagnesium	0,364
Schwefelsaurer Kalk	0,058
Chlorammonium	0,004
Kohlensaurer Kalk, Eisenoxyd, Thonerde	0,032
Verlust	0,010
	20,600
Wasser	79,400
	100,000

Es enthält also dieses Wasser im Liter 206 Grm. Salz und übertrifft demnach alle bekannten Mineralwässer an Salzgehalt, ebenso aber auch in seinem Reichthum an Brom.

Der Verf. macht darauf aufmerksam, das sich das Wasser des todten Meeres vielleicht gerade wegen dieses grossen Reichthums an Brom zu therapeutischen Zwecken sowohl als auch zur Gewinnung von Brom für die Photographie etc. eignen würde. Ein Kubikmeter Wasser enthält mehr als 3 Kilogrm. Brommagnesium, ja Gmelin fand sogar 4,398 Grm. dieser Verbindung in 100 Grm. Wasser. Plinius erzählt auch, dass die reichen Bewohner Roms sich das Wasser des Asphaltsees oder todten Meeres kommen liessen um darin zu baden.

Das Brommagnesium verdankt seinen Ursprung den ungeheuern Salzlagern welche das todte Meer umgeben und Marchand hat auch in dem das Meer im Westen begrenzenden Erdreich grosse Mengen Brommagnesium nachgewiesen. Man kann sich von der Gegenwart des Broms leicht durch Zusatz von etwas Chlorwasser und $\frac{1}{2}$ Vol. Chloroform überzeugen, wobei sich letzteres nach dem Umschütteln röthlichgelb färbt.

---

2) Verarbeitung der Runkelrübenmelasse auf salpetersaures Kali und Cyanüre.

Aus der concentrirten Melasse lässt sich nach Evrard (C. rend. t. LVII, p. 376) durch den Centrifugalapparat eine reichliche krystallinische Salzmasse abscheiden, aus der man durch Umkrystallisiren einen Theil des Kali als salpetersaures Kali und Chlorkalium erhält, während in der schleimigen Mutterlauge der grösste Theil des Kali zurückbleibt, und nach dem Glühen des eingedampften Rückstandes als kohlensaures Kali gewonnen werden kann. Da aber die in der Mutterlauge befindlichen organischen Stoffe sehr stickstoffreich sind, so schlägt Evrard vor, die Mutterlauge lieber auf Cyanüre nach Pelouze's Methode zu verarbeiten.

Digitized by Google

XVII.

Chemische Mittheilungen.

Von

Prof. **Schönbein** in Basel.

1) Einige Angaben über den Wasserstoffschwefel.

Schon Thenard machte darauf aufmerksam, dass manche derjenigen Materien, welche das Wasserstoffsuperoxyd zersetzen, auch den Wasserstoffschwefel zu zerlegen vermögen, wie z. B. das Platin, die Kohle, die Superoxyde des Mangan, Blei u. s. w. Ich habe unlängst ebenfalls Versuche mit der besagten Schwefelverbindung angestellt in der Absicht, die Umstände genauer zu ermitteln, unter welchen dieselbe eine Zersetzung erleidet und zu diesem Behufe ein Verfahren beobachtet, von dem ich glaube, dass es zweckmässiger gewesen sei und zu sichereren Ergebnissen geführt habe, als der von dem französischen Chemiker eingeschlagene Weg.

Nach meinen früheren Versuchen kommt dem Wasserstoffschwefel das Vermögen zu, die Indigotinctur zu entbläuen, welche Wirkung weder auf einer Reduction noch Zerstörung des Farbstoffes, sondern auf dem beruht, was ich Verhüllung des Indigos nennen möchte. Die durch den Wasserstoffschwefel entfärbte Indigolösung bläut sich nämlich wieder von selbst, auch wenn man sie von der Luft vollständig abschliesst, und zwar um so rascher, je höher die Temperatur des Gemisches ist. Der Grund dieser freiwilligen Bläuung liegt einfach darin, dass der Wasserstoffschwefel von selbst in S und HS zerfällt, auch wenn er mit der Indigoblauschwefelsäure vergesellschaftet ist. Nach Maassgabe dieser spontanen Zersetzung tritt daher auch die ursprünglich blaue Färbung der Indigolösung wieder auf, aus welchem Verhalten abzunehmen ist, dass jede Substanz, welche die entfärbte Indigotinctur augenblicklich zu bläuen

Digitized by Google

vermag, auch die Fähigkeit besitzt, den Wasserstoffschwefel rasch zu zersetzen.

Derartige Versuche lassen sich am bequemsten in folgender Weise anstellen. In Wasser durch Indigotinctur bis zur Undurchsichtigkeit tief gebläut und mit einiger Salzsäure versetzt, tröpfelt man unter Umrühren die Lösung eines mehrfach geschwefelten alkalischen Metalles ein, bis das Gemisch völlig entbläut erscheint. Dasselbe filtrirt liefert eine vollkommen klare und farblose Flüssigkeit, welche jedoch bald anfängt, sich zu trüben in Folge der eintretenden Zersetzung des Wasserstoffschwefels und hat man bei der Darstellung dieser Versuchsflüssigkeit nicht mehr Schwefelleberlösung angewendet, als genau zur vollständigen Entbläuung der Indigotinctur nöthig war, so hält auch die Bläuung der Flüssigkeit mit ihrer Trübung, welche selbstverständlich von ausgeschiedenem Schwefel herrührt, gleichen Schritt. Ist aber in der entfärbten Indigolösung ein Ueberschuss von Wasserstoffschwefel vorhanden, so trübt sich anfänglich die Versuchsflüssigkeit, ohne zugleich blau zu werden und tritt selbstverständlich deren Färbung um so später ein, je grösser jener Ueberschuss gewesen.

Nach diesen Angaben dürfte es kaum noch der ausdrücklichen Bemerkung bedürfen, dass es zweckdienlich sei, zur Anstellung der im Nachstehenden beschriebenen Versuche einer Flüssigkeit sich zu bedienen, die entweder nur einen sehr kleinen, oder noch besser gar keinen Ueberschuss an Wasserstoffschwefel enthält.

Das Ozon und diejenigen Sauerstoffverbindungen, welche ich Ozonide nenne, z. B. die Superoxyde des Mangan, Blei u. s. w., die Uebermangan-, Chrom-, unterchlorige und salpetrige Säure und deren Salze, wie auch das Eisenoxyd oder dessen Lösungen in Säuren bläuen die Versuchsflüssigkeit augenblicklich, falls diese Substanzen nicht in Ueberschuss angewendet werden. Eben so verhalten sich Chlor, Brom und Jod.

Sehr stark mit HO verdünntes Wasserstoffsuperoxyd wirkt nur sehr schwach auf die Versuchsflüssigkeit ein, fügt man aber einem solchen Gemisch nur wenige Tropfen ver-

Digitized by Google

dünnter Eisenvitriollösung zu, so erfolgt unverweilt die augenfälligste Bläuung.

Platinmohr bläut die Versuchsflüssigkeit augenblicklich, verliert jedoch seine Wirksamkeit, nachdem er einmal diese Reaction hervorgebracht hat; durch Behandlung mit Kalilösung oder Salpetersäure in der Wärme erhält das Metall jedoch wieder sein ursprüngliches Bläuungsvermögen. Wie das Platin verhält sich auch das Iridium, Palladium, Rhodium, Osmium und Ruthenium. Fein gepulverte Holzkohle verursacht sofort die Färbung der Versuchsflüssigkeit, ohne wie das Platin ihre Wirksamkeit zu verlieren. Gelöste Phosphor- und Arsensäure, selbst im verdünnten Zustande, bläuen die entfärbte Indigotinctur sofort, während die gleich stark verdünnte Salpeter- oder Schwefelsäure (frei von NO_4) nur sehr schwach bläuend und die Salzsäure gar nicht einwirken, wie diess übrigens schon die Bereitungsweise der Versuchsflüssigkeit zeigt, in welcher ein Ueberschuss von HCl vorhanden ist. Thenard giebt an, dass auch die Kieselsäure den Wasserstoffschwefel zerlege; nach meinen Versuchen bläut jedoch dieselbe nur dann unsere Versuchsflüssigkeit, wenn jene noch Spuren von Eisenoxyd enthält; ist die Säure hiervon gänzlich frei, so verhält sie sich völlig wirkungslos. Die Lösungen sämmtlicher alkalischer Oxyde rufen die blaue Färbung der Versuchsflüssigkeit augenblicklich hervor und ebenso diejenigen einer Anzal von Metallsalzen, z. B. des Kupfer-, Mangan- und Nickelsulfats u. s. w.

Was die spontane Bläuung der entfärbten Indigolösung betrifft, so beruht sie erwähntermaassen auf der freiwilligen Zersetzung des Wasserstoffschwefels, welche diese Verbindung gerade so leicht in ihrem (an Indigoblauschwefelsäure) gebundenen, als im freien Zustand erleidet. Während der gewöhnliche Sauerstoff so gut als gleichgültig gegen die Versuchsflüssigkeit sich verhält, wirkt dagegen wie der freie, so auch der gebundene ozonisirte Sauerstoff rasch und kräftigst auf dieselbe ein, wie diess aus ihrer augenblicklichen Bläuung erhellt, welche das Ozon und die Ozonide verursachen, falls sie nicht im Ueberschuss angewendet werden, in welchem Falle der Indigo wieder zerstört wird. Die durch die genannten Materien bewerkstelligte Zersetzung

Digitized by Google

des Wasserstoffschwefels, d. h. Bläuung der Versuchsflüssigkeit beruht ohne Zweifel auf einer oxydirenden Wirkung, welche sie auf den einen oder anderen Bestandtheil der Schwefelverbindung hervorbringen, wodurch diese zerstört und die Indigoschwefelsäure mit ihren ursprünglichen optischen Eigenschaften in Freiheit gesetzt wird. Dass in gleicher Weise auch das Chlor, Brom, Jod und das gelöste Eisenoxyd wirken, ist mehr als nur wahrscheinlich.

Was die rasche Bläuung der Versuchsflüssigkeit durch Wasserstoffsuperoxyd unter Mitwirkung eines gelösten Eisenoxydulsalzes betrifft, so beruht sie auf der schon längst von mir ermittelten Thatsache, dass HO_2 bei Anwesenheit eines solchen Salzes gleich dem Ozon oder einem Ozonide wirkt, wie schon daraus erhellt, dass höchst verdünntes HO_2, welches für sich allein den Jodkaliumkleister nicht mehr zu bläuen vermag, diess augenblicklich thut, falls man einem solchen Gemenge nur wenige Tropfen Eisenvitriollösung zufügt.

Die Wirksamkeit der Platinmetalle leite ich aus ihrem Vermögen ab, den mit ihnen in Berührung stehenden gewöhnlichen Sauerstoff zur chemischen Thätigkeit anzuregen oder zu ozonisiren und in dem vorliegenden Falle auf den Wasserstoffschwefel oxydirend einzuwirken. In früheren Mittheilungen habe ich gezeigt, dass Platinschwamm, mit HS nur einen Augenblick in Berührung gesetzt, sein Vermögen einbüsste, das Knallgas zu entzünden und ist nachgewiesen worden, dass dieser Verlust von der Oxydation des Wasserstoffs von HS herrühre, in deren Folge Schwefel frei wird, welcher das Metall umhüllt. Ein gleicher Vorgang findet nun höchst wahrscheinlich auch bei der Berührung der Metalle mit der Versuchsflüssigkeit statt, bei welcher der an ihnen haftende und zur chemischen Thätigkeit angeregte Sauerstoff dem Wasserstoffschwefel H entzieht und Schwefel ausgeschieden wird, welcher um die Metalle eine Hülle bildend, deren ozonisirende Wirkung auf O aufheben muss. Durch Behandlung mit Kalilösung u. s. w. wird der um sie gelagerte Schwefel entfernt und ihnen dadurch auch ihre ursprüngliche Wirksamkeit wiedergegeben.

Digitized by Google

Auf welche Weise die Phosphor- und Arsensäure die rasche Bläuung der entfärbten Indigolösung bewerkstelligen, weiss ich nicht anzugeben und es lässt sich einstweilen hierüber nicht viel mehr sagen, als dass diese Säuren den verhüllenden Einfluss aufheben, welchen der Wasserstoffschwefel auf die blaue Färbung der Indigolösung ausübt. Die in Rede stehende Bläuung kann keinen Falles auf einer Zerstörung des Wasserstoffschwefels beruhen, wie sie durch Ozon, Chlor u. s. w. bewerkstelligt wird, könnte aber möglicher Weise davon herrühren, dass die genannten Säuren eine vorübergehende Verbindung mit dem Wasserstoffschwefel eingingen und dadurch den Einfluss des letzteren auf die Indigotinctur aufhöben oder doch stark schwächten*).

Die alkalischen Oxyde bläuen die Versuchsflüssigkeit einfach desshalb, weil sie mit dem Wasserstoffschwefel in Wasser und Schwefelmetalle sich umsetzen; auf welche Weise aber die Kohle wirkt, wüsste ich nicht zu sagen; so viel ist gewiss, dass unter ihrem Einfluss der Wasserstoffschwefel in S und HS zerfällt.

Die oben angeführten Thatsachen scheinen mir nun zu der Annahme zu berechtigen, dass, wenn nicht in allen, doch in den meisten der erwähnten Fälle die Zerlegung des Wasserstoffschwefels durch gewöhnliche chemische Wirksamkeiten bewerkstelligt werde, und die Aehnlichkeit, welche zwischen den Zersetzungserscheinungen der genann-

---

*) Dass es chemische Verbindungen solcher Art gebe, dafür, glaube ich, liegen nun zahlreiche Beweise vor und ich selbst habe unlängst mehr als eine Thatsache ermittelt, welche zu Gunsten dieser Annahme spricht. So z. B. verhüllen nach meinen Versuchen die Lösungen der Quecksilberoxydsalze die Färbung und den Geruch des wässrigen Jods, Broms und Chlors, wie sie auch ersteres verhindern, den Stärkekleister zu bläuen, während die Haloidsalze der genannten Salzbildner, wie auch die Wasserstoffsäuren derselben diese Verhüllung wieder aufheben. Die verdünnte Indigotinctur wird durch die genannten Quecksilbersalze grün gefärbt und mittelst der erwähnten Haloidsalze und Säuren wieder gebläut. Solche Veränderungen deuten offenbar auf die Bildung und Wiederzersetzung chemischer Verbindungen hin, welche uns dermalen noch gänzlich unbekannt sind und eben desshalb die Aufmerksamkeit der Chemiker verdienen.

Digitized by Google

ten Schwefelverbindungen und des Wasserstoffsuperoxyds besteht, nur eine scheinbare sei.

---

2) Ueber ein neues höchst empfindliches Reagens auf das Wasserstoffsuperoxyd und die salpetrigsauren Salze.

Vor einiger Zeit habe ich gezeigt, dass unter der Mitwirkung eines Eisenoxydulsalzes der angesäuerte Jodkaliumkleister ein so empfindliches Reagens auf HO_2 sei, dass dadurch noch verschwindend kleine Mengen dieses Superoxyds mit Sicherheit sich erkennen lassen. Ein anderes Reagens, welches dem erwähnten an Empfindlichkeit wo nicht völlig gleich, doch sehr nahe kommt und in manchen Fällen angewendet werden kann, wo gewisser Umstände halber der Jodkaliumkleister nicht einmal zu gebrauchen wäre, ist die durch Wasserstoffschwefel entfärbte Indigotinctur, von der in vorstehender Mittheilung die Rede gewesen. Hat man zur Bereitung dieses Reagens nicht mehr gelöste Schwefelleber angewendet, als genau zur Entbläuung der Indigotinctur erforderlich ist, so wird diese farblose Flüssigkeit durch Wasser, welches nur Spuren von HO_2 enthält, noch deutlich und augenblicklich gebläut werden, sobald man dem Gemisch einige Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung zufügt, wobei jedoch zu bemerken ist, dass die unter diesen Umständen anfänglich eingetretene Bläuung wieder verschwindet, falls das Wasser mehr HO_2 enthält, als zur Zersetzung des in der entfärbten Indigolösung vorhandenen Wasserstoffschwefels nöthig ist, und zwar um so rascher, je grösser jener Ueberschuss an Wasserstoffsuperoxyd sein sollte. Wie empfindlich unser Reagens auf HO_2 sei, mögen nachstehende Angaben zeigen.

Bekanntlich entstehen nach meinen Versuchen beim Schütteln einer Anzahl leicht oxydirbarer Metalle mit Wasser und gewöhnlichem reinen und atmosphärischen Sauerstoff nachweisbare Mengen Wasserstoffsuperoxyds, unter welchen das Zink ganz besonders sich auszeichnet. Schüttelt man 50 Grm. amalgamirte Zinksphähne mit etwa ihrem

Digitized by Google

doppelten Gewichte destillirten Wassers in einem etwas geräumigen lufthaltigem Gefässe nur wenige Secunden lebhaft zusammen, so wird das Wasser schon so viel HO_2 enthalten, um den nicht angesäuerten Jodkaliumkleister beim Zufügen einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung sofort augenfälligst zu bläuen, das gleiche Wasser vermag aber auch die durch Wasserstoffschwefel entfärbte Indigotinctur unter Mitwirkung der genannten Eisensalzlösung rasch und deutlich blau zu färben. Aus diesen Angaben ersieht man, dass zur Ermittelung kleinster Mengen von HO_2 die besagte Indigolösung eben so gut als der Jodkaliumkleister dienen kann, und wie in einer nachstehenden Mittheilung gezeigt werden wird, lassen sich durch jenes Reagens noch eben so kleine Mengen Wasserstoffsuperoxyds in Flüssigkeiten nachweisen, die Substanzen enthalten, welche die Bläuung des Jodkaliumkleisters verhindern, wesshalb derselbe in solchen Fällen als Reagens gar nicht zu gebrauchen ist. Das empfindlichste mir bekannte Reagens auf die Nitrite ist der mit verdünnter Schwefelsäure versetzte Jodkaliumkleister, welchen schon äusserst kleine Mengen irgend eines jener Salze auf das Tiefste zu bläuen vermögen. Von gleicher Empfindlichkeit für die Nitrite ist die durch Wasserstoffschwefel (ohne Ueberschuss) entfärbte Indigotinctur, welche beim Vermischen mit Wasser, das verschwindend kleine Mengen eines salpetrigsauren Salzes enthält, noch augenblicklich und deutlichst gebläut wird. Da es bisweilen geschieht, dass einer schwach nitrithaltigen Flüssigkeit noch anderweitige (reducirende) Materien beigemischt sind, welche die Bläuung des angesäuerten Jodkaliumkleisters verhindern, nicht aber diejenige der entfärbten Indigotinctur, so ist in einem solchen Falle die Anwesenheit sehr kleiner Mengen eines salpetrigsauren Salzes nur durch das letzterwähnte Reagens zu erkennen, wie aus den Angaben der folgenden Mittheilungen erhellen wird.

Digitized by Google

3) Ein Beitrag zur genaueren Kenntniss des menschlichen Harns.

Wie noch nichts vollkommen gekannt ist, so auch nicht der viel untersuchte Harn, an dem ich unlängst bei Gelegenheit meiner Untersuchungen über die Verbreitung katalytisch wirksamer Materien in thierischen Flüssigkeiten eine Reihe von Thatsachen ermittelt, welche mir der Beachtung sowohl der Chemiker als Physiologen nicht ganz unwerth zu sein scheinen. Herr Pettenkofer hat zuerst die Beobachtung gemacht, dass frischer Harn in einem auffallenden Grade das Vermögen besitze, die wässrige Jodstärke zu entbläuen, ohne dass meines Wissens der ausgezeichnete Münchner Gelehrte die Ursache dieser Wirkung näher angegeben hätte. Meine über den gleichen Gegenstand angestellten Untersuchungen haben zu folgenden Ergebnissen geführt.

Ein Raumtheil frisch gelassenen, deutlich sauer reagirenden und honiggelb gefärbten Harns mit vier Raumtheilen stark rothbraunen Jodwassers versetzt, lieferte ein Gemisch, das nach wenigen Minuten den Stärkekleister nicht im Mindesten mehr zu bläuen vermochte und nur noch schwach gelblich gefärbt war; demselben konnten jedoch im Laufe einiger Tage noch weitere zehn Raumtheile der besagten Jodlösung zugefügt werden, ohne dass das Gemisch den Kleister gebläut hätte, und kaum ist nothwendig zu bemerken, dass unter Mitwirkung der Wärme diese Jodbindung und die damit verbundene Entfärbung des Harns ungleich rascher als bei gewöhnlicher Temperatur erfolgen. Nicht unerwähnt darf aber die Thatsache bleiben, dass ein z. B. aus vier Raumtheilen Jodwasser und einem Raumtheile Harn bestehendes Gemisch, welches für sich allein den Kleister nicht mehr bläut, diess bei Zusatz verdünnter Schwefelsäure noch augenfälligst thut, auf welche Reaction ich weiter unten wieder zurückkommen werde.

Mittelst thierischer Kohle völlig entfärbter Harn vermag zwar auch noch Jod zu entbinden, aber merklich weniger als der gleiche nicht entfärbte Harn, und bei einem Versuche fand ich, dass die Menge des durch ersteren gebun-

Digitized by Google

denen Jods nur zwei Drittel von derjenigen betrug, welche der nicht entfärbte Harn zu binden vermochte, wobei es kaum nöthig ist zu bemerken, dass durch Chlor oder Brom dieses gebundene Jod wieder frei werde.

Selbstverständlich wird die besagte Jodbindung durch oxydirbare im Harn enthaltene Materien bewerkstelligt und aus der Thatsache, dass der Farbstoff dieser Flüssigkeit durch das Jod zerstört wird und der entfärbte Harn weniger Jod als der gefärbte bindet, geht hervor, dass das Harnpigment eine der oxydirbaren Materien sei, welche an besagter Jodbindung Theil nehmen. Da das Jodwasser oder die wässrige Jodstärke durch die Harnsäure und deren Salze entfärbt wird und bekannt ist, dass auf diese Substanzen bei Anwesenheit von Wasser die Salzbildner zersetzend einwirken und die genannte Säure wie auch einige ihrer alkalischen Salze nie fehlende Bestandtheile des Harns ausmachen, so ist nicht daran zu zweifeln, dass das Vermögen dieser Flüssigkeit, Jod zu binden, also das Jodwasser oder die Stärke zu entfärben, hauptsächlich auf ihrem Gehalt an Harnsäure und deren Salzen beruhe. Was die letzteren, namentlich das saure, harnsaure Kali, Natron und Ammoniak betrifft, so wirken sie nach meinen Beobachtungen noch rascher als die Harnsäure entfärbend auf das Jodwasser u. s. w. ein, wobei noch zu bemerken ist, dass die hierdurch erhaltene und den Kleister nicht mehr bläuende Flüssigkeit beim Zufügen verdünnter Schwefelsäure denselben augenblicklich und noch merlich stark bläut, welche Reaction nach meinem Dafürhalten von kleinen Mengen eines unter diesen Umständen gebildeten jodsauren Salzes (Kali-, Natronjodats u. s. w.) herrührt. Während nämlich ein Theil Jod auf die Harnsäure einwirkt, setzt sich ein anderer Theil dieses Salzbildners mit der alkalischen Basis des harnsauren Salzes in Jodmetall und Jodat um, und fügt man nun dem gelösten Gemisch verdünnte Schwefelsäure zu, so wird die hierdurch frei gewordene Jodsäure mit der vorhandenen Jodwasserstoffsäure in Jod und Wasser sich umsetzen. Da nun der Harn ausser freier Harnsäure auch noch harnsaure Salze mit alkalischer Basis enthält, so erklärt sich hieraus die oben erwähnte Thatsache, dass ein

Digitized by Google

Gemisch frischen Harns und Jodwassers, welches für sich allein den Kleister nicht mehr bläut, diess bei Zusatz verdünnter Schwefelsäure thut.

Nach diesen Angaben versteht es sich nun von selbst, dass wie der Harn, so auch die harnsäurehaltigen Sedimente dieser Flüssigkeit auf das Jodwasser oder die wässrige Jodstärke entfärbend einwirken, und kaum wird noch die Angabe nöthig sein, dass der Harnstoff auf die beiden letzteren ohne alle Wirkung ist.

Noch verdient hier die Thatsache der Erwähnung, dass die Anwesenheit kleiner Mengen einer kräftigen Säure die Wirksamkeit des Jods gegenüber den oxydirbaren Harnbestandtheilen merklich stark abschwächt, wie daraus erhellt, dass mit Schwefel- oder Salzsäure versetzter Harn das in Wasser gelöste Jod ungleich langsamer bindet, als diess der gleiche aber unangesäuerte Harn thut. 100 Grm. frischen Harns, denen nur fünf Tropfen Vitriolöl zugefügt worden, mit der gleichen Menge Jodwasser versetzt, liefern ein Gemisch, welches bei gewöhnlicher Temperatur 15—20 Minuten stehen muss, bevor es aufhört, den Stärkekleister zu bläuen, wogegen die gleiche Menge des unangesäuerten Harns 400 Grm. Jodwasser beinahe augenblicklich der Fähigkeit beraubt, den Kleister zu färben. Ohne Zweifel hängt dieses Verhalten mit der von mir unlängst besprochenen Thatsache zusammen, dass schwefel- oder salzsäurehaltiges Jodwasser die Indigotinctur nur höchst langsam zerstört, die säurefreie Jodlösung dagegen die abgestumpfte Indigotinctur ziemlich rasch entbläue.

Bekanntlich zerstört das Ozon alle organischen Farbstoffe, wie es auch nach den Versuchen von Gorup oxydirend auf die Harnsäure einwirkt, wesshalb es nicht auf-auffallen kann, dass der Harn Ozon aufnimmt und dadurch sowohl entfärbt, als auch noch anderweitig verändert wird. Hat man Harn hinreichend lange mit Ozon behandelt, d. h. so lange bis er letzteres nicht mehr merklich zerstört, so hat derselbe auch das Vermögen verloren, die wässrige Jodstärke zu entbläuen, und schüttelt man solchen Harn mit amalgamirten Zinkspähnen einige Zeit zusammen, oder lässt man Metall und Flüssigkeit mehrere Tage mit einander in

Digitized by Google

Berührung stehen, so wird der abfiltrirte Harn den angesäuerten Jodkaliumkleister bis zur Undurchsichtigkeit tief bläuen. Solcher Harn, der selbstverständlich vollkommen farblos ist, mit ein wenig Pyrogallussäure versetzt, bräunt sich bei Zusatz verdünnter Schwefelsäure sofort auf das Augenfälligste, und hängt man in einem verschlossenen Gefässe über diesem Gemisch einen feuchten Streifen Jodkaliumstärkepapier oder ein durch Indigolösung mässig stark gefärbtes Papierstück auf, so wird jener bald tief gebläut und letzteres nach einiger Zeit vollständig gebleicht erscheinen. Diese Reactionen rühren von einem Nitritgehalte des Harns her und beruhen zunächst auf NO_2, welches sich nach meinen Erfahrungen bei Anwesenheit von Pyrogallussäure und SO_3 selbst aus äusserst verdünnten Lösungen salpetrigsaurer Salze entbindet, mit dem in der atmosphärischen Luft des Gefässes vorhandenen O Untersalpetersäure bildend, von welcher bekanntlich schon kleinste Mengen das feuchte Jodkaliumstärkepapier zu bläuen und durch Indigolösung gefärbtes Papier zu bleichen vermögen (man sehe in Fresenius' Zeitschrift meine Angaben über die empfindlichsten Reagentien auf die Nitrite). Kaum werde ich zu sagen brauchen, dass der in Rede stehende Harn auch die durch Wasserstoffschwefel entfärbte Indigotinctur augenblicklich zu bläuen vermag, so dass also über die Nitrithaltigkeit desselben kein Zweifel walten kann.

Es fragt sich nun, wie dieses salpetrigsaure Salz entstanden sei. Nimmt man an, dass schon in dem frischen Harn kleine Mengen eines Nitrates enthalten seien, so ist es leicht, über die Bildung des fraglichen Nitrites sich Rechenschaft zu geben. Bekanntlich haben meine Versuche dargethan, dass das Zink, mit gelösten Nitraten in Berührung gesetzt, diese Salze schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Nitriten reducire; ist nun meiner Annahme gemäss ein salpetersaures Salz im frischen Harn vorhanden, so muss dasselbe durch das genannte Metall ebenfalls in Nitrit verwandelt werden.

Woher aber das Nitrat im frischen Harne? Nach meinen Untersuchungen enthält alles Quell-, Fluss-, Seewasser u. s. w., wie auch viele als Speise dienende Pflan-

Digitized by Google

zen: Kohl, Spinat, Salat u. s. w. kleine Mengen salpetersaurer Salze, welcher Umstand die ausnahmslose Nitrathaltigkeit des Harnes leicht begreiflich macht. Ob aber alles in dieser Flüssigkeit vorkommende Nitrat von Speise und Trank herrühre, dürfte schwer zu entscheiden sein, da möglicher, wenn auch unwahrscheinlicher Weise ein kleiner Theil dieses Salzes innerhalb des Organismus sich gebildet haben könnte.

Bekanntermaassen erleidet der bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassene Harn mannigfaltige Veränderungen, deren Inbegriff man die Harngährung zu nennen pflegt, und von welchen stofflichen Wandelungen ich vollen Grund habe anzunehmen, dass sie bei Weitem noch nicht alle gekannt, geschweige verstanden seien. Meine über diesen so interessanten Gegenstand gemachten Beobachtungen und angestellten Versuche haben zur Ermittelung folgender Thatsachen geführt.

Vier bis sechs Tage lang bei 6—10° sich selbst überlassener Harn, gleichgültig ob offen an der Luft stehend, oder von ihr abgeschlossen, zeigt die Eigenschaft, den mit SO_3 angesäuerten Jodkaliumkleister augenfälligst zu bläuen. Nach acht- bis zwölftägigem weiteren Stehen bringt er diese Reaction in noch viel stärkerem Grade hervor, um jedoch dieses Vermögen nach und nach wieder gänzlich zu verlieren. Bei etwas höherer Temperatur, z. B. bei 16—20° finden diese Veränderungen ungleich rascher statt, so dass bisweilen schon nach acht- bis zwölfstündigem Stehen der Harn den angesäuerten Jodkaliumkleister deutlichst zu bläuen vermag, bei welchem Anlass ich nicht unbemerkt lassen will, dass Harn von dem gleichen Individuum zu verschiedenen Zeiten gelassen, unter sonst völlig gleichen Umständen verschieden lange stehen muss, bevor er fähig ist, die besagte Reaction hervorzubringen. Ich habe z. B. den Fall beobachtet, dass Harn, um 10 Uhr Vormittags gelassen, schon nach 12 Stunden den Jodkaliumkleister deutlich bläute, während der zwei Stunden später von der gleichen Person gelassene Harn drei volle Tage stehen musste, ehe er diese Wirkung zu verursachen vermochte, obgleich beide

Digitized by Google

Harnportionen neben einander in dem gleichen Zimmer standen.

Ist der Harn in dasjenige Stadium seiner freiwilligen Zersetzung getreten, in welchem er den angesäuerten Jodkaliumkleister am Tiefsten bläut, so vermag er auch, wenn mit ein wenig Pyrogallus- und verdünnter Schwefelsäure vermischt, einen (in einem Gefäss) über ihm aufgehangenen feuchten Streifen Jodkaliumstärkepapiers rasch auf das Tiefste zu bläuen, wie auch ein mit Indigotinctur gefärbtes Papierstück in nicht gar langer Zeit vollständigst zu bleichen. Dass solcher Harn ebenfalls die durch Wasserstoffschwefel entfärbte Indigolösung sofort zu bläuen vermöge, bedarf wohl kaum der ausdrücklichen Erwähnung.

Natürlich rühren diese Reactionen gleichfalls wieder von einem Gehalte des Harns an Nitrit her, von welchem Salze obigen Angaben gemäss anzunehmen ist, dass es aus einem schon im frischen Harn vorhandenen Nitrat entstanden sei.

Meine früheren Versuche haben gezeigt, dass alle in Wasser gelösten salpetersauren Salze, diejenigen mit alkalischen Basen nicht ausgenommen, nicht nur durch Wasserstoff, Zink, Cadmium u. s. w., sondern auch durch sehr verschiedenartige organische Substanzen: Stärke, Eiweiss, Leim u. s. w. allmählich erst zu Nitriten reducirt und diese Salze selbst wieder bei noch längerer Einwirkung der genannten reducirenden Materien des Gänzlichen zerstört werden. Man möchte desshalb geneigt sein zu vermuthen, dass die schon im frischen Harn enthaltenen oxydirbaren Substanzen, z. B. die Harnsäure und deren Salze, auf das in ihm vorhandene Nitrat in der Weise einwirkten, dass sie es erst in Nitrit verwandelten, später aber auch noch dieses Salz zerstörten. Wie man sieht, würde durch eine solche Annahme die Thatsache erklärlich, dass der sich selbst überlassene Harn erst die Fähigkeit erlangt, den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen u. s. w., diese Eigenschaft aber nach einiger Zeit wieder verliert. Zu Gunsten einer solchen Erklärung liesse sich auch noch die Thatsache anführen, dass gelöstes Ammoniaknitrat u. s. w. mit Harn-

Digitized by Google

säure oder deren Salzen einige Zeit in Berührung gesetzt, nitrithaltig wird.

Es liegen jedoch einige Thatsachen vor, welche der Vermuthung vollen Raum geben, dass der Hergang der Sache nicht ganz so einfach sei und zu der besprochenen Nitritbildung andere als die erwähnten Materien das Wesentlichste beitragen. Bevor ich aber diese thatsächlichen Gründe näher angebe, muss ich noch bemerken, dass der Harn, nachdem er schon so nitrithaltig geworden ist, um den angesäuerten Jodkaliumkleister augenblicklich auf das Tiefste bläuen zu können, doch noch in einem ausgezeichneten Grade das Vermögen besitzt, das Jodwasser oder die Jodstärke zu entfärben, Eigenschaften, welche sich gegenseitig ausschliessen scheinen, die aber beweisen, dass in einem solchen Harne neben einer oxydirenden Materie (Nitrit) auch noch oxydirbare oder jodbindende Substanzen enthalten seien. Dieser scheinbare Widerspruch löst sich jedoch ganz einfach durch die oben erwähnte Thatsache auf, dass die Gegenwart einer kräftigen Säure die Einwirkung des Jods auf die Harnsäure oder deren Salze stark hemmt, wesshalb in dem vorliegenden Fall das Jod schneller ausgeschieden, als durch die zuletzt genannten Säuren und Salze des Harns wieder gebunden wird, welcher Umstand, wie man leicht einsieht, die Bläuung des Stärkekleisters möglich macht. Noch muss ich beifügen, dass auch der Harn, welcher durch hinreichend langes Stehen wieder nitritlos und alkalisch geworden ist, immer noch in einem ausgezeichneten Grade das Vermögen besitzt, das Jodwasser oder die Jodstärke zu entfärben, auch nachdem die Flüssigkeit durch eine Säure vollkommen neutralisirt worden ist, was beweist, dass die im frischen Harn schon enthaltenen reducirenden Materien auch noch im alten vorhanden sind.

Meinen Beobachtungen gemäss, und ich darf wohl sagen, über diesen Gegenstand Hunderte gemacht zu haben, zeigt der Harn, so lange er noch völlig klar ist, niemals die Nitritreactionen; fängt er aber an, sich deutlich zu trüben, so hat er auch die Fähigkeit erlangt, den angesäuerten Jodkaliumkleister, oder die durch Wasserstoffschwefel entfärbte Indigotinctur zu bläuen, und ich will hier nicht unbemerkt

Digitized by Google

lassen, dass der Harn auf letzteres Reagens schon deutlichst bläuend einwirkt, wenn er das erstere noch ungefärbt lässt, wovon der Grund darin liegt, dass obigen Angaben gemäss auch selbst bei Anwesenheit von Schwefelsäure die im Harn enthaltenen reducirenden Materien doch immer noch, wenn auch langsam bindend, auf freies Jod einwirken. Tritt nun der Fall ein, dass nur sehr geringe Mengen Jod aus dem Jodkalium des Kleisters entbunden werden, so treten dieselben im Augenblick ihres Freiwerdens sofort wieder in den gebundenen Zustand, wesshalb sie auch den Kleister nicht zu bläuen vermögen. Was aber die durch den Wasserstoffschwefel entfärbte Indigolösung betrifft, so bläut sie sich gleich leicht, ob neben einem Nitrite auch noch Harnsäure u. s. w. vorhanden sei oder nicht, wesshalb sie in gegebenen Fällen ein noch viel empfindlicheres Reagens ist, als selbst der Jodkaliumkleister.

Bald nachdem die Trübung des Harns und die ihr auf dem Fusse folgende Nitritbildung eingetreten ist, kommen, falls die Flüssigkeit an der offenen Luft steht, auf deren Oberfläche kleine Pünktchen zum Vorschein, welche allmählich zu kreisrunden, grünlich aussehenden Scheiben anwachsend im Laufe einiger Wochen den Urin völlig bedecken. Bringt man solche nitritlose Harnpilze zu frisch gelassenem Harn, so wird derselbe viel früher die Nitritreactionen zeigen, als diess Portionen des gleichen Harns thun, welche man für sich allein unter sonst gleichen Umständen sich selbst überlässt. Mittelst der durch Wasserstoffschwefel entfärbten Indigotinctur fand ich, dass frischer Harn, nachdem er bei gewöhnlicher Temperatur kaum eine Stunde lang mit Harnpilz in Berührung gestanden hatte, bereits deutliche Spuren eines Nitrites enthielt, während der gleiche Harn erst nach mehrstündigem Stehen den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen vermochte. Unter dem Einflusse besagter Pilze wird auch das im Harn entstandene Nitrit ziemlich rasch zerstört, wie daraus erhellt, dass verhältnissmässig wenig frischer Harn mit viel Pilzmaterie bei 16—20° in Berührung gesetzt, schon nach 36—48 Stunden die Nitritreaction nicht mehr zeigt, während

Digitized by Google

der sich selbst überlassene Harn ungleich längere Zeit stehen muss, bis er völlig nitritlos geworden ist.

Was die Materie betrifft, durch welche die freiwillige Trübung sowohl des abgeschlossenen, als offen an der Luft stehenden Harns verursacht wird, so erweist sie sich unter dem Mikroskop ihrer Hauptmasse nach als eine organisirte Materie, d. h. als ein fadiger Pilz, häufig gemengt mit Pilzsporen und einigen Krystallen. Wie den auf der Oberfläche des offen stehenden Harns sich bildenden Pilzen, kommt auch der besagten organisirten Materie in einem sehr merklichen Grade das Vermögen zu, nach Art des Platins das Wasserstoffsuperoxyd zu katalysiren, wie ich auch finde, dass sie, dem frischen Harn beigemengt, die Nitritbildung in demselben namhaft beschleunigt. Da meinen früheren Versuchen gemäss die Fähigkeit, das Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff umzusetzen, bei allen uns bekannten Fermenten angetroffen wird, so darf man sagen, dass die in und auf dem Harne sich bildenden Pilze hefenartige Materien seien.

Man kann nun fragen, wie diese Organismen die Erzeugung und Zerstörung eines Nitrites im Harn zu bewerkstelligen vermögen. Es könnte diess auf zweierlei Art geschehen: entweder in Folge des Vorganges der Bildung besagter Organismen selbst, oder aber durch eine reducirende Wirkung, welche das stoffliche Material der schon gebildeten Pilze auf das im Harn enthaltene Nitrat hervorbrächte.

Da gegenwärtig viel die Rede ist von chemischen Wirkungen, deren nächste Ursache man in Bildungsvorgängen thierischer und pflanzlicher Organismen sucht und man namentlich Gährungserscheinungen von einer solchen Ursache ableitet, so kann ich nicht umhin, bei diesem Anlasse die Bemerkung zu machen, dass mir die Richtigkeit dieser Annahme noch höchst zweifelhaft erscheint, wenn auch nicht in Abrede zu stellen sein dürfte, dass mit manchen Zersetzungsvorgängen immer auch die Bildung gewisser Organismen zusammen gehe. Hieraus aber zu schliessen, dass eine dieser Erscheinungen auch die unmittelbare Ursache der anderen sei, möchte doch eine allzu gewagte Folgerung

Digitized by Google

sein; denn gar wohl lässt sich die Möglichkeit denken, dass die einem Organisationsvorgange als solchem zugeschriebenen Wirkungen von der chemischen Beschaffenheit des stofflichen Materials thierischer oder pflanzlicher Gebilde hervorgebracht werden und des Gänzlichen unabhängig wären von den physiologischen Vorgängen, welche bei der Bildung solcher Organismen stattfinden.

Auf den ersten Anblick möchte man vielleicht zu der Annahme geneigt sein, dass auch die Bildung der besagten Harnpilze als solche es sei, welche die Erzeugung und Zerstörung des Nitrites im Harn zur unmittelbaren Folge habe und dieselben somit die Wirkungen eines organischen Bildungsvorganges wären. Es liegen jedoch Thatsachen vor, gemäss welchen die fragliche Nitritbildung und Zerstörung mit physiologischen Vorgängen unmittelbar nichts zu thun hätten, d. h. als gewöhnliche chemische Wirkungen zu betrachten wären.

Lässt man nämlich verhältnissmässig kleine Mengen einer verdünnten Lösung chemisch reinen Ammoniaknitrates mit Harnpilzen nur etwa fünf bis sechs Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur zusammen stehen, so wird die Flüssigkeit bereits in deutlichster Weise die Nitritreactionen zeigen: Bläuung der durch Wasserstoffschwefel entfärbten Indigotinctur und diejenige des angesäuerten Jodkaliumkleisters, und ich will beifügen, dass unter den gleichen Umständen auch die übrigen Nitrate mit alkalischer Basis, z. B. der Kalisalpeter, nitrithaltig werden. Es kann aber wohl kein Zweifel darüber walten, dass in dem vorliegenden Falle das salpetrigsaure Salz aus dem vorhandenen Nitrate dadurch entstehe, dass einem Aequivalente desselben zwei Aequivalente Sauerstoff entzogen werden, was nur durch die oxydirbare Materie des Harnpilzes bewerkstelligt werden kann. Auch ist offenbar, dass unter den erwähnten Umständen nicht nur keine Pilzbildung stattfindet, sondern Pilzmaterie nothwendig zerstört werden muss.

Wie schon erwähnt, vermögen nach meinen früheren Versuchen sehr verschiedenartige organische Materien mehr oder minder rasch reducirend auf die Nitrate einzuwirken, wesshalb es nicht auffallen kann, dass auch der Substanz

Digitized by Google

der Harnpilze dieses Vermögen zukomme; warum dieselbe aber gegenüber den Nitraten kräftiger reducirend wirke, als diess viele andere und namentlich die im frischen Harn enthaltenen organischen Materien thun, wüsste ich eben so wenig zu sagen, als es mir möglich ist, den Grund anzugeben, wesshalb das Zink ein oxydirbareres Metall ist, als das Gold.

Da ich annehme, dass im frischen Harn ein Nitrat enthalten sei, so muss ich auch geneigt sein, dem reducirenden Vermögen der besagten Pilzmaterie die Umwandlung dieses Salzes in Nitrit und die Zerstörung des letzteren vorzugsweise zuzuschreiben, an welchen Wirkungen jedoch auch noch andere im frischen Harn schon vorhandene organische Materien, wie z. B. die harnsauren Salze, einigen Theil haben könnten, eine Möglichkeit, die aus der bereits erwähnten Thatsache erhellt, dass gelöstes Ammoniaknitrat, nachdem es einige Zeit mit harnsaurem Ammoniak zusammen gestanden, als nitrithaltig sich erweist.

Ob aber alles beim Stehen des Harns zum Vorschein kommende Nitrit aus dem ursprünglichen in dieser Flüssigkeit enthaltenen Nitrate hervorgehe, ist eine Frage, welche ich weder im bejahenden, noch verneinenden Sinne zu beantworten wage; denn so lange wir die zahlreichen und allem Anschein noch höchst verwickelten Vorgänge, welche bei der sogenannten Harngährung stattfinden, noch so unvollkommen kennen, als es dermalen der Fall ist, lässt sich Nichts mit Sicherheit hierüber sagen und daher auch die Möglichkeit sich denken, dass im Harn noch auf eine weitere, als die von mir angenommene Weise Nitrit gebildet werde, was ich jedoch nicht für sehr wahrscheinlich halte.

Ehe ich zur Besprechung anderer den Harn betreffender Thatsachen übergehe, muss ich noch einiger Beobachtungen erwähnen, welche auf die spontane Nitritbildung dieser Flüssigkeit Bezug haben und nicht ohne theoretische Bedeutung sein dürften. Meine oft und immer mit dem gleichen Erfolge wiederholten Versuche haben dargethan, dass in frisch gelassenem Harn, den man nur wenige Minuten hatte aufsieden lassen, die spontane Nitritbildung ungleich später eintritt, als in dem gleichen Harn, welcher

Digitized by Google

nicht erhitzt worden. Wenn z. B. vom gleichen Harn eine Portion ohne vorausgegangene Erhitzung schon nach zwölfstündigem Stehen in einem geheizten Zimmer die Nitritreactionen auf das Deutlichste zeigte, vermochte unter sonst gleichen Umständen eine andere vorher bis zum Sieden erhitzte Portion erst nach fünf oder sechs Tagen den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen u. s. w. Erwähnenswerth dürfte hier noch der Umstand sein, dass durch eine solche kurze Erhitzung die gelbe Färbung des Harns etwas tiefer wird, als sie es ursprünglich gewesen, was beweist, dass irgend ein Harnbestandtheil eine chemische Veränderung in der Siedhitze erleide.

Einen ähnlichen Einfluss übt das Wasserstoffsuperoxyd auf den Harn aus, dessen freiwillige Trübung und Nitritbildung schon durch verhältnissmässig kleine Mengen beigemischten HO_2 namhaft verlangsamt wird, wie daraus erhellt, dass frisch gelassener Harn, dem nur 1 p.C. Wasserstoffsuperoxyd beigefügt worden, volle zehn Tage stehen musste, bevor er anfing, sich zu trüben und die Nitritreactionen zu zeigen, während eine Portion desselben Harns unter den gleichen Umständen sich selbst überlassen, schon nach 15 Stunden trüb und nitrithaltig wurde. Ich will hier noch beifügen, dass auch die Trübung des HO_2-haltig gemachten Harnes von einer pilzartigen Materie herrührt, wie die Untersuchung derselben unter dem Mikroskop zeigt, woraus erhellt, dass wie bei dem gewöhnlichen, so auch bei dem mit Wasserstoffsuperoxyd vermischten Harn die Bildung der Pilze mit derjenigen eines Nitrites in engem Zusammenhange stehe, d. h. dass die Umstände, welche die Entwickelung der Organismen im Harn zurückhalten, auch die Erzeugung des erwähnten Salzes verlangsamen. Auf welche Weise das Wasserstoffsuperoxyd oder die Erhitzung des Harns die Pilzbildung verzögert, weiss ich für jetzt noch nicht zu sagen, doch ist mir schon so viel bekannt, dass der Harn und das genannte Superoxyd in einer merkwürdigen Beziehung zu einander stehen, wie eine nachstehende Mittheilung diess umständlicher zeigen wird.

Noch habe ich einige den Harn betreffende Thatsachen zu besprechen, welche mir ebenfalls der Beachtung werth

Digitized by Google

zu sein scheinen und auf das Verhalten dieser Flüssigkeit gegen amalgamirte Zinkspähne und den atmosphärischen Sauerstoff sich beziehen. Bekanntlich entsteht beim Schütteln der besagten Metallspähne mit reinem Wasser und atmosphärischer Luft rasch und in noch nachweisbaren Mengen Wasserstoffsuperoxyd, unter gleichzeitiger Bildung von Zinkoxyd. Da ich annehme, dass unter diesen Umständen O in ⊖ und ⊕ gleichsam sich spalte, ersteres mit dem Wasser zu HO + ⊕ sich verbinde und ⊖ das Zink oxydire, so musste ich es für möglich halten, dass dieses ⊖ zwischen dem Metalle und einer etwa vorhandenen oxydirbaren Materie sich theile, d. h. die letztere zugleich mit dem Zink oxydirt werde in ähnlicher Weise wie diess geschieht, wenn man durch Indigotinctur gefärbtes Wasser mit fein zertheiltem oder geschmolzenem Phosphor und atmosphärischem Sauerstoff zusammenschüttelt, unter welchen Umständen durch das hierbei auftretende Ozon nicht nur der Phosphor, sondern auch das gelöste Indigoblau zu Isatin oxydirt wird, unter gleichzeitiger Bildung von HO_2. Ich hielt es daher für möglich, dass beim Schütteln der genannten Metallspähne mit atmosphärischer Luft und Harn Oxydationswirkungen auf den einen oder anderen organischen Bestandtheil dieser Flüssigkeit hervorgebracht und dadurch in ihr chemische Veränderungen verursacht werden.

Frischer Harn von honiggelber Färbung, mit etwa dem doppelten Gewicht amalgamirter Zinkspähne und atmosphärischer Luft zusammengeschüttelt, entfärbte sich allmählich und hatte man diese Operation längere Zeit fortgesetzt, so vermochte der vom gebildeten Zinkoxyd abfiltrirte Harn nicht mehr so viel Jodwasser zu entfärben, als diess der gleiche Harn in seinem natürlichen Zustande that. Bei einem Versuche betrug die Menge des Jods, welche durch den mit Zink behandelten Harn gebunden wurde, nur noch 2 Drittel von derjenigen Menge, die der gleiche, aber unveränderte Harn zum Verschwinden brachte, woraus erhellt, dass unter den erwähnten Umständen ein Theil der in der thierischen Flüssigkeit vorhandenen jodbindenden Substanzen durch Oxydation zerstört wurde. Ob durch eine derartige hinreichend lange fortgesetzte Behandlung des Harns

Digitized by Google

ausser dem Farbstoff dieser Flüssigkeit auch noch die übrigen darin enthaltenen oxydirbaren Materien zerstört werden können, habe ich noch nicht ermittelt, eben so wenig als die chemische Natur der aus ihrer Oxydation hervorgehenden Erzeugnisse; eine Materie tritt jedoch unter den erwähnten Umständen auf, über welche ich einige nähere Angaben machen kann.

Beim Schütteln frischen, so gut als geruchlosen und etwas sauer reagirenden Harns mit amalgamirten Zinkspähnen und atmosphärischer Luft kommt sofort ein eigenthümlicher und für mich unangenehmer Geruch zum Vorschein, an denjenigen erinnernd, welchen man nicht selten in schwachem Grade am frischen normalen Harn wahrnimmt. Merklich stärker tritt der besagte Geruch auf, wenn der Harn vor dem Schütteln mit dem Metall durch SO_3 etwas angesäuert wird. Die unter diesen Umständen zum Vorschein kommende riechende Materie besitzt folgende Eigenschaften.

1) Sie wird durch ozonisirten Sauerstoff, die Lösungen der Permanganate und Hypochlorite, wie auch durch die in Wasser zertheilten Superoxyde des Mangans, Bleis u. s. w. augenblicklich zerstört. Ebenso durch Chlor, Brom und Jod, welche selbstverständlich gebunden werden, wie diess z. B. daraus erhellt, dass durch Jod gefärbter Stärkekleister, wenn der Einwirkung der riechenden Materie ausgesetzt, mehr oder minder rasch entbläut wird, je nachdem dieselbe mehr oder minder reichlich vorhanden ist.

2) Eine Anzahl farbloser Metallsalze wird durch die riechende Materie gefärbt, so oder anders, je nach der Basis des Salzes und der Dauer der Einwirkung des Riechstoffes. Zu den empfindlichsten Reagentien dieser Art gehört das Silbernitrat, welches im festen und gelösten Zustande erst gebräunt und dann geschwärzt wird. Ein mit verdünnter Silberlösung auf Papier geschriebener Buchstabe zeigt diese Farbenveränderung ziemlich rasch und ebenso die mittelst Bleisalzlösungen hervorgebrachte Schrift. Die Cadmium- und Antimonoxydsalze werden durch die riechende Materie, die ersteren gelb und die letzteren rothbraun gefärbt, welche Reactionen am Bequemsten erhalten werden mittelst Papier-

Digitized by Google

streifen, die mit den Lösungen der genannten Salze beschrieben sind. Damit diese Färbungen jedoch recht augenfällig und etwas rasch auftreten, ist nöthig, dass die riechende Materie möglichst reichlich in einem Gefässe entwickelt worden sei, was, wie weiter unten angegeben wird, leicht bewerkstelligt werden kann.

3) Alle gelösten Alkalien bringen die riechende Materie augenblicklich zum Verschwinden, was jedoch nicht auf deren Zerstörung, sondern Bindung beruht, wie daraus hervorgeht, dass sie beim Uebersäuern dieser Alkalien wieder zum Vorschein kommt. Damit hängt auch die Thatsache zusammen, dass der durch KO, NaO u. s. w. alkalisch gemachte Harn mit amalgamirten Zinkspähnen geschüttelt, den fraglichen Geruch nicht einmal spurweise entwickelt; wird aber der so behandelte Harn übersäuert, so tritt die riechende Materie sofort auf, wie diess der ihr eigenthümliche Geruch und die erwähnten empfindlicheren Reagenspapiere zeigen.

Aus den voranstehenden Angaben ersieht man, dass die in Rede stehende Materie eine flüchtige, leicht oxydirbare, mit Alkalien verbindbare, somit säureartige Substanz sei und gegen die erwähnten Metallsalze wie Schwefelwasserstoff sich verhalte, wesshalb es wohl auch keinem Zweifel unterworfen sein kann, dass die riechende Substanz eine schwefelhaltige Verbindung sei.

Durch rasches Eindampfen verliert der Harn seine Fähigkeit nicht, unter den erwähnten Umständen die riechende Materie zu erzeugen; er entbindet sie im Gegentheil um so reichlicher, je stärker er auf diese Weise concentrirt worden. Harn auf den zehnten Theil seines ursprünglichen Raumes eingedampft und mit SO_3 angesäuert, entwickelt beim Schütteln mit amalgamirten Zinkspähnen u. s. w. so viel der riechenden Materie, dass selbst mit Brechweinstein oder einer Cadmiumsalzlösung getränkte Papierstreifen ziemlich rasch dadurch gefärbt werden.

Welcher Harnbestandtheil zur Bildung der besprochenen Materie beitrage, weiss ich nicht anzugeben, jedenfalls haben aber die im Harn enthaltenen Sulfate nichts damit zu thun, wie sich daraus abnehmen lässt, dass derselbe,

Digitized by Google

auch wenn er völlig von den besagten Salzen mittelst Chlorbaryum befreit worden, wie gewöhnlicher Harn sich verhält.

Weitere Untersuchungen werden sowohl über die Zusammensetzung, als auch den Ursprung der fraglichen Schwefelverbindung Aufschluss geben; anderweitiger Arbeiten halber, die alle meine freie Zeit in Anspruch nehmen, ist es aber mir selbst nicht möglich, den Gegenstand weiter zu verfolgen, wesshalb ich wünschen möchte, dass ihn ein anderer Chemiker aufnähme, der damit freilich keine sehr leichte Untersuchung übernehmen würde.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass in den beiden folgenden Abschnitten von einigen Bestandtheilen des Harns die Rede sein wird, welche bis jetzt noch nicht erwähnt worden sind.

---

4) Ueber die Bildung einer fluorescirenden Materie beim Faulen des menschlichen Harns.

Lässt man Harn offen an der Luft so lange stehen, bis er wieder nitritlos geworden ist und auf seiner Oberfläche eine dicke Pilzschicht sich gebildet hat, wozu je nach der obwaltenden Temperatur kürzere oder längere Zeiten, jedenfalls Wochen erforderlich sind, so wird die abfiltrirte alkalisch reagirende Flüssigkeit eine merklich starke Fluorescenz von smaragdgrünem Licht zeigen, ohne dass zur Wahrnehmung desselben irgend ein künstliches Mittel erforderlich wäre. Da meine Aufmerksamkeit noch nicht lange auf diesen Gegenstand gerichtet ist, so vermag ich jetzt auch noch nicht zu sagen, ob jeder Harn durch Fäulniss fluorescirend werde und eben so wenig ist es mir möglich, über die chemische Natur der Materie irgend etwas anzugeben, welcher diese optische Eigenschaft zukommt. Was den ersten Punkt betrifft, so habe ich zu wiederholten Malen einen solchen Harn erhalten, wobei ich bemerken will, dass derselbe immer alkalisch reagirte, also schon ammoniakhaltig geworden war.

Geringe Mengen der stärkeren unorganischen und organischen Säuren, Schwefelsäure u. s. w., Weinsäure u. s. w., einem derartigen Harn beigemischt, heben dessen Fluores-

Digitized by Google

cenz sofort auf, welche jedoch durch Alkalien wieder hervorgerufen werden kann, woraus erhellt, dass die fluorescirende Harnmaterie wie das Aesculin sich verhält und desswegen gleich diesem einen Gegensatz zu dem Chininsulfate bildet, dessen Fluorescenz bekanntlich durch die gleichen Säuren noch gesteigert wird, von denen jedoch die Wasserstoffsäuren des Chlors, Broms und Jods eine Ausnahme machen, welche das Vermögen des gelösten Chininsalzes, zu fluoresciren, beinahe bis zur Vernichtung abschwächen. Es wäre wohl der Mühe eines Chemikers werth, die beim Faulen des Harns sich bildende fluorescirende Materie wo möglich rein darzustellen und deren Zusammensetzung zu ermitteln, wobei es sich herausstellen dürfte, dass sie eine dem Aesculin ähnliche Basis sei*).

5) Ueber das Vorkommen des Wasserstoffsuperoxyds im menschlichen Körper.

Von der Annahme ausgehend, dass die durch den atmosphärischen Sauerstoff im lebenden Thierkörper verursachten Oxydationswirkungen ebenso zu Stande kommen, wie diejenigen, welche unter Beihülfe des Wassers der gleiche Sauerstoff ausserhalb des Organismus bei gewöhnlicher Temperatur auf unorganische und organische Materien hervorbringt, habe ich, wie diess in meiner Abhandlung „Ueber das Verhalten des Blutes zum Sauerstoff“ unlängst erwähnt worden, schon lange mich bemüht, Ozon und Wasserstoffsuperoxyd im menschlichen Körper aufzufinden, ohne dass mir diess bis jetzt gelungen wäre. Es sind aber auch in der erwähnten Arbeit die Gründe angegeben, wesshalb im Blute weder Θ noch HO_2 als solche bestehen können, selbst wenn sie in dieser thierischen Flüssigkeit wirklich auftreten sollten.

*) Mir vorbehaltend, später wieder auf diesen Gegenstand zurückzukommen, will ich vorläufig bemerken, dass schon der frische Harn schwach fluorescirt und eine verdünnte Eiweisslösung durch längeres Stehen an der Luft diese optische Eigenschaft in ziemlich hohem Grade erlangt.

Digitized by Google

Da es eine Anzahl sonst leicht oxydirbarer Substanzen giebt, neben welchen das Wasserstoffsuperoxyd längere Zeit unzersetzt zu bestehen vermag, wie uns hiervon die Pyrogallussäure ein auffallendes Beispiel liefert, so hoffte ich, in solchen thierischen Flüssigkeiten, deren sämmtliche organische Bestandtheile gegen HO_2 so gut als völlig gleichgiltig sich verhalten, das besagte Superoxyd auffinden zu können. Würde nämlich diese Sauerstoffverbindung auch nur in sehr geringen Mengen irgendwo im Thierkörper angetroffen werden, so lieferte nach meinem Dafürhalten ein solches Vorkommen den thatsächlichen Beweis, dass meiner Annahme gemäss die durch den atmosphärischen Sauerstoff im lebenden Organismus hervorgebrachten Oxydationswirkungen genau so wie diejenigen ausserhalb des Körpers stattfinden, d. h. dass jenen wie diesen diejenige Zustandsveränderung des neutralen Sauerstoffs vorausginge, welche ich die chemische Polarisation dieses Elementes zu nennen pflege. Es würde mit anderen Worten aus einem solchen Vorkommen des Wasserstoffsuperoxyds geschlossen werden dürfen, dass die im Organismus stattfindenden Oxydationsvorgänge an dieselben Bedingungen geknüpft seien, unter welchen die als typisch zu betrachtende langsame Verbrennung des Phosphors in wasserhaltiger Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Stande kommt, bei welcher bekanntlich neben dem Ozon auch immer das ihm complementäre Θ im Wasserstoffsuperoxyd auftritt.

Wenn nun nach meinen früheren Versuchen das Blut Materien enthält, neben welchen weder das Ozon, noch auch das Wasserstoffsuperoxyd bestehen kann, so ist diess anders mit dem menschlichen Harn, dessen hauptsächlichste organische Bestandtheile: der Harnstoff und die Harnsäure oder deren Salze gegen HO_2 gleichgiltig sich verhalten, wie ich mich hiervon durch Versuche mit diesen Substanzen zur Genüge überzeugt habe. Gelangten daher von irgend woher in den Harn auch nur kleine Mengen von Wasserstoffsuperoxyd, so würde diese Verbindung nicht wie im Blute (durch die Blutkörperchen) sofort wieder zerstört, sondern neben den organischen Harnbestandtheilen fortbestehen und somit

Digitized by Google

auch durch die geeigneten Mittel nachgewiesen werden können.

Eines der allerempfindlichsten Reagentien auf HO_2 ist sicherlich der Jodkaliumkleister in Verbindung mit einem gelösten Eisenoxydulsalze, wodurch sich noch ein Milliontel Superoxyd im reinen Wasser mit Sicherheit erkennen lässt; wie man aber leicht einsieht, kann es trotz dieser so grossen Empfindlichkeit doch nicht dazu dienen, die Anwesenheit von HO_2 auch im Harn nachzuweisen, falls in demselben nur kleine Mengen Superoxyd vorkommen sollten. Es würde die kleine durch HO_2 ausgeschiedene Menge Jod durch die gleichzeitig im Harn vorhandene Harnsäure, deren Salze und das Harnpigment sofort wieder gebunden und daher der Kleister nicht gebläut werden können. Man kann sogar dem frischen Harne noch bemerkliche Mengen verdünnten Wasserstoffsuperoxydes beifügen, ohne dass ein solches mit Jodkaliumkleister vermengtes Gemisch beim Zufügen verdünnter Eisenvitriollösung im Mindesten sich bläute, wobei es jedoch von selbst sich versteht, dass eine Bläuung eintritt, falls dem Harn eine hinreichend grosse Menge Wasserstoffsuperoxyd beigemischt worden.

Vor einiger Zeit habe ich ausser dem Jodkaliumkleister noch einige andere höchst empfindliche Reagentien auf HO_2 kennen gelernt, welche theils auf reducirenden, theils auf oxydirenden Wirkungen dieses Superoxyds beruhen und wobei intensive Farben entweder auftreten oder verschwinden. Ein Reagens der letzteren Art ist die Indigotinctur, auf welche stark verdünntes Wasserstoffsuperoxyd höchst langsam entbläuend einwirkt, diess aber unter Mitwirkung kleiner Mengen einer Eisenoxydulsalzlösung ziemlich rasch thut. Enthält Wasser z. B. nur ein Hunderttausendtel HO_2 und wird diese Flüssigkeit durch die besagte Tinctur deutlichst gebläut, so erscheint noch nach Stunden die Färbung des Gemisches unverändert; fügt man ihm aber nur wenige Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung zu, so entbläut es sich in kurzer Zeit vollständig und auf diese Weise lässt sich im Wasser noch ein Halbmilliontel HO_2 entdecken.

Wie schon in einer voranstehenden Mittheilung angegeben worden, ist die durch Wasserstoffschwefel entbläute

Digitized by Google

Indigotinctur in Verbindung mit einer Eisenoxydulsalzlösung ein anderes höchst empfindliches Reagens auf das Wasserstoffsuperoxyd und eben die beiden letztgenannten Mittel sind es, deren ich mich bei meinen Untersuchungen des Harns auf einen etwaigen Gehalt desselben an HO_2 bediente, nachdem ich mich vorher durch zahlreiche Versuche vergewissert hatte, dass mit den besagten Reagentien selbst äusserst kleine, dem Harn absichtlich beigemischte Mengen von HO_2 noch deutlichst sich nachweisen liessen und somit erwiesen war, dass die im Harn vorhandenen oxydirbaren Bestandtheile keinen hemmenden Einfluss auf diese so charakteristischen Reactionen des Wasserstoffsuperoxyds ausüben.

Tröpfelt man zu etwa 200 Grm. frisch gelassenen Harns so viel Indigolösung, dass das Gemisch eine deutlich grüne Färbung zeigt und theilt man nun dasselbe in zwei gleiche Hälften, zu einer derselben 15—20 Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung fügend, so wird diese Harnportion bald heller grün oder bräunlichgelb erscheinen, welche Farbenveränderung selbstverständlich von einer theilweisen oder gänzlichen Zerstörung der Indigotinctur herrührt, während dagegen die eisensalzfreie Hälfte ihre anfängliche grüne Färbung noch immer zeigt. Lässt man in 30—40 Grm. frischen Harn 8—12 Tropfen durch Wasserstoffschwefel genau entfärbter Indigotinctur fallen, so wird das Gemisch anfangs sich nicht bläuen, diess aber beim Zufügen einiger Tropfen Eisenvitriollösung sofort thun.

Aus den voranstehenden Angaben ersieht man, dass diese beiden Reactionen des Harns: Zerstörung der Indigotinctur und Bläuung der gleichen durch Wasserstoffschwefel entfärbten Lösung unter Mitwirkung eines Eisenoxydulsalzes bewerkstelligt, Oxydationswirkungen sind, welche das Wasserstoffsuperoxyd kennzeichnen, wesshalb ich auch geneigt bin anzunehmen, dass im Harn, wenn auch nur äusserst kleine, doch noch nachweisbare Mengen des Superoxyds enthalten seien. Um jedoch über die Richtigkeit dieser Annahme keinen Zweifel übrig zu lassen, habe ich mich bemüht, noch weitere thatsächliche Gründe dafür aufzufinden

Digitized by Google

und wie ich glaube, sind nachstehende Angaben als solche zu betrachten.

Bekanntlich wird HO_2 durch SO_2 sofort zu Wasser reducirt, und wenn nun die vorhin erwähnten Reactionen des Harns von kleinen in ihm enthaltenen Mengen Wasserstoffsuperoxyds herrühren, so wird derselbe, mit entsprechend kleinen Quantitäten SO_2 vermischt, besagte Wirkungen nicht mehr hervorbringen können, was in der That auch der Fall ist. Zu einem gleichen Behufe habe ich mir eine Flüssigkeit künstlich bereitet, welche die vorhin genannten Harnreactionen auf das Genaueste nachahmt und in der nur äusserst geringe Mengen Wasserstoffsuperoxyds enthalten sind. Hat man reinstes Wasser auch nur wenige Secunden lang mit amalgamirten Zinkspähnen und atmosphärischer Luft zusammengeschüttelt, so enthält dasselbe schon so viel HO_2, um entweder den Jodkaliumkleister, oder die durch Wasserstoffschwefel entfärbte Indigotinctur beim Zufügen einiger Tropfen Eisenvitriollösung augenblicklich auf das Deutlichste bläuen zu können. Ebenso wird ein in der erwähnten Weise erhaltenes HO_2-haltiges und durch Indigolösung noch deutlich gebläutes Wasser unter Mitwirkung der Eisenvitriollösung in kurzer Zeit entfärbt. Vermengt man aber so oder auf irgend eine andere Weise bereitetes höchst verdünntes Wasserstoffsuperoxyd mit einer hinreichend grossen Menge gelösten harnsauren Kalis oder Natrons, so ist das Gemisch nicht mehr fähig, unter Beihülfe eines Eisenoxydulsalzes den Jodkaliumkleister zu bläuen (der Anwesenheit des harnsauren Salzes halber), wohl aber zeigt dasselbe das Vermögen, wie der Harn Jodstärke oder Jodwasser zu entfärben. Das gleiche Gemisch vermag jedoch unter Mitwirkung der Eisenvitriollösung sowohl das gelöste Indigoblau zu zerstören, als auch die durch den Wasserstoffschwefel entfärbte Indigotinctur zu bläuen und kaum wird es der Angabe bedürfen, dass die schweflige Säure besagtem künstlichen Gemisch die Fähigkeit entziehe, die besagten Reactionen zu verursachen.

Diese vollkommene Uebereinstimmung der Wirkungsweise des Harns mit derjenigen des künstlichen Gemisches beruht nach meinem Dafürhalten auf der gleichen Ursache

Digitized by Google

und da es keinem Zweifel unterworfen sein kann, dass es das Wasserstoffsuperoxyd des besagten Gemisches sei, durch welches die beiden Arten von Indigotinctur, die eine entbläut, die andere gebläut wird, so lässt sich wohl nicht daran zweifeln, dass auch der frische Harn die gleichen Reactionen vermöge seines HO_2-Gehaltes hervorbringe.

Der Umstand, dass dieser Gehalt nur ein sehr kleiner ist, benimmt, wie mir scheint, der Thatsache nichts von ihrer theoretischen Bedeutung; denn offenbar handelt es sich hier mehr um das „Was", als um das „Wieviel", weil das Vorkommen des Wasserstoffsuperoxyds im Thierkörper für sich allein schon den thatsächlichen Beweis liefern würde, dass den im Organismus stattfindenden und scheinbar durch den neutralen atmosphärischen Sauerstoff bewerkstelligten Oxydationen Zustandsveränderungen vorausgehen, vollkommen gleich denen, welche wir in so vielen anderen Fällen langsamer Verbrennung an dem gleichen Elemente Platz greifen sehen. Es darf daher, wie ich glaube, das erwähnte Vorkommen des Wasserstoffsuperoxyds als eine Thatsache betrachtet werden, welche für die Theorie der thierischen Respiration von Bedeutung ist, und die ich desshalb auch der besonderen Aufmerksamkeit der Physiologen empfehlen möchte.

In einer der voranstehenden Abhandlungen „Ein Beitrag zur näheren Kenntniss des Harns" ist die Thatsache erwähnt, dass HO_2, frisch gelassenem Harn beigemischt, die Trübung und die immer damit beginnende Nitritbildung dieser Flüssigkeit verzögere und ich will nachträglich noch beifügen, dass nach meinen Versuchen diese Veränderungen des Harns um so später eintreten, je mehr ihm anfänglich Wasserstoffsuperoxyd beigemischt worden. Ebenso wurde in der besagten Mittheilung bemerkt, dass Harn, von der gleichen Person zu verschiedenen Zeiten gelassen, unter sonst gleichen Umständen verschieden lange Zeiten erfordere, um trübe und nitrithaltig zu werden. Da nun meinen Beobachtungen zufolge der zu verschiedenen Zeiten gelassene Harn die oben erwähnten, das Wasserstoffsuperoxyd kennzeichnenden Reactionen nicht immer gleich stark hervorbringt, so darf man wohl hieraus schliessen, dass auch

Digitized by Google

der Gehalt dieser Flüssigkeit an HO_2 veränderlich, bald grösser, bald kleiner sei. Auf welche Weise besagtes Superoxyd die Trübung und Nitritbildung auch immer verzögern mag, so erklärt sich jedenfalls aus einem solchen Einflusse ziemlich einfach die Thatsache, dass der zu verschiedenen Zeiten abgesonderte Harn unter sonst gleichen Umständen verschieden lange Zeiten zu seiner Trübung und spontanen Nitritbildung braucht.

Meine Untersuchungen haben ferner gezeigt, dass das dem Harn absichtlich beigemischte HO_2 allmählich sich vermindert und völlig verschwunden ist, sobald die Flüssigkeit anfängt sich zu trüben und nitrithaltig zu werden, welches Verhalten auch der natürliche Harn zeigt.

Aus den Angaben dieser und einer voranstehenden Abhandlung erhellt nun, dass die hauptsächlichsten bis jetzt erkannten Veränderungen, welche der Harn während seiner sogenannten Gährung erleidet, die folgenden sind:

1) Verschwinden seines Gehaltes an Wasserstoffsuperoxyd, was ohne Zweifel die Oxydation irgend eines andern Harnbestandtheiles zur Folge hat.

2) Auftreten pilzartiger Materien, welche sofort reducirend auf das im Harn enthaltene Nitrat einwirken, dasselbe erst in Nitrit verwandeln und dann auch dieses Salz völlig zerstören, wodurch selbstverständlich auch die reducirenden Pilzmaterien eine chemische Veränderung erleiden müssen.

3) Umsetzung des Harnstoffs in kohlensaures Ammoniak unter Aufnahme von Wasser und Bildung einer fluorescirenden Materie.

Es ist für mich jedoch keinem Zweifel unterworfen, dass während der Harngährung noch viele andere chemische Vorgänge stattfinden, von welchen wir bis jetzt Nichts wissen.

Zum Schlusse dieser Mittheilung nur noch eine kurze Bemerkung, die ich nicht unterdrücken möchte. Man wird es vielleicht für eine Uebertreibung halten, wenn ich vom Harn zu behaupten wage, dass in ihm eine ganze chemische Welt eingeschlossen sei. Unorganische und organische Materien sind darin in der mannigfaltigsten Wechselwirkung

Digitized by Google

begriffen, finden Bildungen und Wiederzerstörungen organischer Wesen statt und spielen überhaupt in dieser wunderbaren Flüssigkeit, chemische, physikalische und physiologische Thätigkeiten so bunt durch einander, dass es nach meinem Dafürhalten kaum ein anderes thierisches Secret geben dürfte, welches einen so reichen Stoff der Forschung darböte, als diess der menschliche Harn thut. Schon seit geraumer Zeit mit diesem Gegenstande beinahe täglich beschäftigt, dürfte ich wohl berechtigt sein, dessen Bedeutung aufs Neue hervorzuheben und der Ansicht Ausdruck zu geben, dass wir von einer erschöpfenden Kenntniss des Harns und seiner freiwilligen Veränderungen noch weit entfernt seien.

XVIII.

Ueber das Verhalten der Metalloxydauflösungen gegen Alkalien bei Gegenwart nichtflüchtiger organischer Substanzen und über den Nachweis der Metalloxyde in solchen Lösungen.

Von

Dr. **Hermann Grothe.**

Nach Heinrich Rose's analyt. Chemie, Bd. I, p. 690 f. und ihm folgend nach Fresenius, Graham-Otto, Will, Schlossberger etc. ist die Gegenwart nichtflüchtiger, organischer Säuren und Substanzen in genügender Menge in Metalloxydauflösungen von der Wirkung, dass sie die Fällung dieser Metalloxyde durch Alkalien verhindert. Es soll diess haupsächlich gelten für die Lösungen des Eisenoxyds, der Thonerde, des Manganoxyduls, des Zinkoxyds, des Nickeloxyduls etc. Ausser den nichtflüchtigen, organischen Säuren, nämlich hauptsächlich der Weinsäure, Citronensäure, Aepfelsäure, Traubensäure etc. sind auch

Digitized by Google

andere im Wasser lösliche, nichtflüchtige, organische Substanzen, als Zucker, Stärke, Gummi u. a., deren Lösungen in Wasser das Lakmuspapier nicht röthen, mit jener Eigenschaft begabt.

Indem ich, durch Erscheinungen bei Versuchen aufmerksam gemacht, welche nicht mit jenen seither allgemein gültigen Behauptungen übereinstimmten, näher auf die Prüfung des Verhaltens der Alkalien gegen mit nichtflüchtigen organischen Substanzen versetzte Metalloxydauflösungen einging und an zahlreichen Untersuchungen diess Verhalten studirte, kam ich zu folgenden Resultaten, welche ich der specielleren Darstellung voranschicken will.

a) Das Verhalten der Metalloxydauflösungen gegen die Alkalien wird durch Zusatz von nichtflüchtigen organischen Substanzen sehr verändert.

b) Diese Veränderung ist bei den einzelnen Metalloxyden so vielfach verschieden, dass kaum zwei derselben ein gleiches Verhalten zeigen, — dass also dieses Verhalten keine charakteristische Eigenschaft einzelner Gruppen der Metalloxyde bildet, wie diess mehrere analytische Lehrbücher voraussetzen, — dass das betreffende Verhalten vielmehr kleine Unterscheidungsmerkmale für einzelne der Metalloxyde abgeben kann, die sogar zur analytischen Trennung derselben benutzt werden können.

c) Von den nichtflüchtigen organischen Substanzen wirkt am stärksten die Citronensäure (in nachstehender Tabelle findet man 36 Fälle, wo sie hindernd auftritt), sodann folgt in der Reihe kräftiger Wirkung die Weinsäure. Zucker und Stärke, Gummi u. A. wirken nur schwach und müssen dabei stets in grossem Ueberschuss vorhanden sein. Zucker ist unter den Letzteren am meisten wirksam.

d) Von den fixen und kohlensauren Alkalien wird das Ammmoniak in seiner fällenden Wirkung gegen Metalloxydlösungen weit mehr durch die Gegenwart nichtflüchtiger organischer Substanzen beeinträchtigt als das kohlensaure Natron. — Ihrem Beispiele reihen sich die anderen fixen Alkalien den kohlensauren gegenüber an.

e) Lösungen, in welchen bei Gegenwart von nichtflüchtigen, organischen Substanzen durch fixe oder kohlensaure

Digitized by Google

Alkalien keine Niederschläge hervorgebracht wurden, werden meistens gefällt durch phosphorsaure, arsensaure, pyrophosphorsaure und borsaure Alkalien trotz Gegenwart der nichtflüchtigen organischen Substanzen.

f) Man kann daher das phosphorsaure etc. Alkali, besonders das phosphorsaure etc. Natron als Reagens fast in allen Fällen da gebrauchen, wo nichtflüchtige organische Substanzen die Erkennung des Metalloxyds durch Verhinderung der Fällung desselben mittelst anderen Alkalien nicht zulassen; denn nur in wenigen Fällen wird auch die Fällung der Metalloxyde durch eines dieser Alkalien verhindert und zwar fast nur dann, wenn die nichtflüchtige organische Substanz — Citronensäure ist.

Um zunächst meine unter b angeführte Behauptung zu begründen, füge ich hier die Reactionsresultate in kurzer Uebersichtstabelle auf.

Fällungsmittel.	Zusatz von:	Thonerde.	Manganoxydul.	Manganoxyd.	Zinkoxyd.	Nickeloxydul.	Kobaltoxydul.	Uranoxyd.	Eisenoxydul.	Eisenoxyd.	Kupferoxyd.	Cadmiumoxyd.	Bleioxyd.	Wismuthoxyd.	Chromoxyd: grüne L.	Chromoxyd: violette L.	Bei Gegenwart von:
Ammoniak	W.	−	−	−	±	−	−	−	−	−	−	−	±	−	±	+	Weinsäure.
	C.	−	+	−	−	−	±	−	−	−	−	±	±	−	+	+	Citronensäure.
	Z.	±	+	+	+	±	−	±	−	−	±	−	−	−	±	+	Zucker.
Kohlens. Natron	W.	−	+	+	±	−	±	−	±	−	−	±	+	+	−	+	Weinsäure.
	C.	−	±	+	±	±	±	−	−	−	−	+	+	+	−	+	Citronensäure.
	Z.	±	+	±	+	±	+	−	+	+	+	+	±	+	−	+	Zucker.
Phosphors. Natron	W.	+	+	+	+	±	±	−	+	+	+	+	+	+	−	+	Weinsäure.
	C.	−	+	±	+	±	±	−	−	−	−	+	+	+	−	+	Citronensäure.
	Z.	+	+	+	+	±	+	−	+	+	+	+	+	+	−	+	Zucker.
Pyrophosphorsaures Natron	W	+	+	±	+	±	±	−	+	+	±	+	+	+	−	+	Weinsäure.
	C.	−	+	+	+	±	±	−	−	−	−	+	+	+	−	+	Citronensäure.
	Z.	+	+	+	+	±	+	−	+	+	+	+	+	+	−	+	Zucker.
Arsens. Natron	W.	+	+	+	+	±	±	−	+	+	+	+	+	+	±	+	Weinsäure.
	C.	−	+	+	+	±	±	−	−	−	−	+	+	+	−	+	Citronensäure.
	Z.	+	+	+	+	±	±	−	+	+	+	+	+	+	+	+	Zucker.
Borsaures Natron	W.	+	+	+	+	±	±	−	+	+	+	+	+	+	−	+	Weinsäure.
	C.	−	+	±	+	±	±	−	−	−	−	+	+	+	−	+	Citronensäure
	Z.	+	+	+	+	±	+	−	+	+	+	+	+	+	−	+	Zucker.

Digitized by Google

Man sieht aus den Köpfen, dass ich mich bei Aufstellung der Tabelle bezüglich der Fällungsmittel und Alkalien auf Ammoniak, kohlensaures Natron, phosphorsaures Natron, pyrophosphorsaures Natron, arsensaures Natron und borsaures Natron beschränkt habe, bezüglich der nichtflüchtigen organischen Stoffe die drei: Citronensäure, Weinsäure, Zucker gewählt habe. Zur Orientirung diene die Angabe, dass mit + die vollständige Fällung bezeichnet sei, dass ± die unvollständige Fällung kennzeichne, und dass — die Unfällbarkeit unter den obwaltenden Umständen andeute.

Indem ich nun zur speciellen Besprechung einzelner dieser Reactionen übergehe, will ich nur noch bemerken, dass jede derselben oftmals wiederholt ward und die Niederschläge, wie die überstehenden Flüssigkeiten etc. untersucht wurden, dass ferner die nichtflüchtigen organischen Substanzen stets in nöthiger Menge zugesetzt, meistens sogar im Ueberschuss angewandt wurden, um die Wirkung des Reagens genau zu prüfen.

1. *Thonerde.* Während die Alkalien, besonders Ammoniak, kohlensaures Natron, kohlensaures Kali etc. aus Thonerdesalzlösungen die Thonerde als Thonerdehydrat vollständig fällen, findet diese Fällung nicht statt, sobald nichtflüchtige organische Substanzen wie Weinsäure, Citronensäure, Zucker in den Thonerdesalzlösungen vorhanden sind, selbst wenn die gewöhnlichen Reagentien in grossem Ueberschuss angewendet werden. „Man kann daher, sagt Rose*), in Auflösungen, die solche organische Stoffe enthalten, die Gegenwart der Thonerde nur dadurch finden, dass man die Auflösung bis zur Trockniss abdampft und den Rückstand glüht, wodurch die organische Substanz zerstört wird. Nach dem Glühen digerirt man den Rückstand mit einer Säure, z. B. Schwefel- oder Salzsäure und prüft nun die filtrirte Auflösung durch die gewöhnlichen Reagentien auf Thonerde." — Diesen Weg muss man allerdings einschlagen,

*) Rose, Lehrbuch der analyt. Chem. I, p. 55.

Digitized by Google

sobald die betreffende organische Substanz Citronensäure ist, denn diese verhindert die Fällung der Thonerdelösung durch jedes Alkali vollständig, sei es durch fixes, kohlensaures, phosphorsaures etc. Alkali. Daher eignet sich auch die Citronensäure vorzüglich zur Otto'schen Bestimmung*) der phosphorsauren Thonerde. — Hat man es aber mit der Weinsäure in den Thonerdesalzlösungen zu thun oder mit Zuckerzusatz, so hat man im phosphorsauren Natron ein Mittel, jenen umständlichen Weg zu vermeiden. Das phosphorsaure Natron fällt die Thonerde trotz Gegenwart von Weinsäure, Zucker, Gummi, Stärke etc. Der weisse Niederschlag ist im Ueberschuss der Lösung wieder auflöslich, im Ueberschuss des Fällungsmittels unauflöslich; in Ammoniak leicht löslich, aber durch Salzsäure wieder abscheidbar. Salmiak oder kohlensaures Natron löst den Niederschlag wenig. Essigsäure selbst in grossem Ueberschuss zugesetzt löst etwas vom Niederschlag auf. — Pyrophosphorsaures Natron erzeugt bei Gegenwart von Weinsäure oder anderer nichtflüchtiger organischer Substanzen viel schwerer einen Niederschlag in der Thonerdelösung als das phosphorsaure Natron. Dieser Niederschlag ist im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löslich, fast unlöslich aber im Ueberschuss der Thonerdelösung. Setzt man daher zu einem Ueberschuss von Thonerdesalzlösung Weinsäure, etwas kohlensaures Natron und tropfenweise phosphorsaures Natron, so löst sich der gebildete Niederschlag immer wieder auf, und erst bei Zusatz eines Ueberschusses von phosphorsaurem Natron bleibt er. Setzt man dagegen pyrophosphorsaures Natron zu, so entsteht sogleich ein Niederschlag, der sich jedoch im Ueberschuss dieses Fällungsmittels gänzlich auflöst. Ehe ich diese Erscheinungen genau geprüft hatte, glaubte ich daher, das pyrophosphorsaure Natron fälle gar nicht. — Das arsensaure Natron giebt in Thonerdelösungen trotz Gegenwart von Weinsäure oder Zucker einen sehr voluminösen Niederschlag, der sich im Ueberschuss der Lösung sehr leicht auflöst. Uebrigens müssen für diess Rea-

*) Graham-Otto, Lehrbuch der Chemie. Bd. 2. II. 584.

Digitized by Google

gens die Thonerdelösungen ziemlich concentrirt sein. Wenn das aber der Fall ist, kann die Menge der Weinsäure sehr gross sein, es entsteht dann auf Zusatz von arsensaurem Natron vorzüglich unter Anwendung von etwas Wärme stets der Niederschlag. In sehr verdünnten Lösungen in welchen arsensaures Natron keinen Niederschlag hervorbrachte, fällt phosphorsaures Natron sofort die Thonerde. — Auch das borsaure Natron erfordert Wärme, um die Thonerde aus ihrer mit den besagten Substanzen versetzten Lösung zu fällen.

Ein Zusatz von Zucker, Stärke, Gummi etc. hat sehr wenig verhindernde Kraft in Thonerdesalzlösungen, selbst unter Anwendung dieser Substanzen in grossem Ueberschuss.

2. *Manganoxydul.* Die Gegenwart der Weinsäure in Manganoxydulsalzlösungen verhindert wohl die Fällung des Metalloxydes durch Ammoniak, nicht aber dieselbe durch kohlensaures Natron, durch phosphorsaures, pyrophosphorsaures, arsensaures und borsaures Natron. Selbst das Ammoniak bringt in solchen Lösungen, wenn auch keinen Niederschlag doch eine Gelbbraunfärbung hervor. Die Niederschläge des phosphorsauren und des pyrophosphorsauren Natrons in der Manganoxydulauflösung verhalten sich fast gegensätzlich, denn ersterer ist in Essigsäure leicht löslich, letzterer ziemlich unlöslich; beide sind jedoch in Salmiak löslich und bewirken nur unvollständige Fällung des Manganoxyduls. Arsensaures Natron lässt die mit Weinsäure versetzte Manganoxydullösung nur gelatiniren, in einer Weise, die stark an Kieselsäure erinnert. Ein kleiner Zusatz von Ammoniak bewirkt sofort die Fällung des Manganoxyduls durch das arsensaure Natron. — Wir sehen somit, dass die Weinsäure die Fällung des Manganoxyduls aus seinen Lösungen durch Alkalien (ausgenommen durch Ammoniak) nicht verhindert. Daher sind die Angaben von Fresenius*): „Setzt man zu einer Auflösung von Weinsäure oder zu der eines weinsteinsauren Salzes Eisenoxyd-, Manganoxydul- oder Thonerdelösung

*) Fresenius, qualitative Analyse p. 177.

und dann Ammoniak oder Kali, so tritt keine Fällung des Eisenoxyds, Manganoxyduls oder der Thonerde ein, da die gebildeten Doppelsalze *von Alkalien* keine Zersetzung erleiden," nicht unbedingt richtig, wenigstens nicht für das Manganoxydul einerseits und die Alkalien ausser Ammoniak andererseits. Rose*) sagt in seinem analytischen Lehrbuche bezüglich der Fällbarkeit des Manganoxyduls: „Nichtflüchtige organische Substanzen *können* die Fällung verhindern etc." — Citronensäure und die anderen nichtflüchtigen organischen Substanzen verhindern die Fällung der Manganoxydullösung durch Alkalien nicht, wenn auch mitunter, wie bei Gegenwart von Citronensäure nicht alles Manganoxydul aus der Lösung herausgefällt wird.

3. *Manganoxyd.* In den Manganoxydlösungen verhindert nur die Weinsäure und die Citronensäure die Fällung des Metalloxyds durch Ammoniak, ausserdem tritt trotz Gegenwart der nichtflüchtigen organischen Substanzen stets eine mehr oder minder vollständige Fällung des Manganoxyds ein.

4. *Zinkoxyd.* Die Gegenwart nichtflüchtiger organischer Substanzen hindert die Fällung des Zinkoxyds aus seiner Auflösung durch Alkalien weit weniger als die der meisten anderen Metalloxyde. Ammoniak fällt freilich nur sehr schwer und unvollkommen; dagegen fällen aber kohlensaures Kali und kohlensaures Natron ganz bestimmt, ebenso phosphorsaures etc. Natron. Enthält eine Zinkoxydlösung Weinsäure, so bringt kohlensaures Natron doch nimmer einen Niederschlag hervor, selbst wenn die Weinsäure in grossem Ueberschuss vorhanden ist. In letzterem Falle tritt der Niederschlag, ist er in der kalten Lösung nicht erschienen, beim Erwärmen der Flüssigkeit auf Zusatz von noch wenigen Tropfen kohlensauren Natrons hervor. — Während aus einer Zinkoxydlösung bei Gegenwart von Salmiak und Ammoniak phosphorsaures Natron kein phosphorsaures Zinkoxyd niederschlägt, geschieht diess aus einer Zinkoxydlösung, die mit Weinsäure versetzt ist. Der Niederschlag löst sich im Ueberschuss des Fällungsmittels, ferner in Ammoniak, Salmiak und in Essigsäure. Sättigt man die heisse

*) Rose, Lehrbuch der analyt. Chemie. Bd. I, p. 83.

Digitized by Google

Zinkoxydlösung, mit Weinsäure versetzt, mit kohlensaurem Natron und fügt nun phosphorsaures Natron zu, so fällt ein Niederschlag, und die nun überstehende Flüssigkeit erweist sich *ganz frei* von Zink. Unter gleichen Umständen fällt auch das arsensaure Natron alles Zink heraus, so dass die überstehende Flüssigkeit mit Schwefelammonium durchaus keine Spur von Niederschlag mehr giebt. — Die Citronensäure macht die Fällung durch Alkalien in Zinkoxydlösungen schwieriger und die Fällungsmittel müssen in grossem Ueberschuss verwendet werden. Mit Ammoniak ist ein Niederschlag kaum zu erlangen; die Niederschläge mit den übrigen Alkalien sind mehr oder minder vollkommene Fällungen des Zinkoxyds. — Die Gegenwart von Zucker verhindert in Zinkoxydlösungen selbst die Fällung des Zinkoxyds durch Ammoniak nicht. Bei Verdünnung der Flüssigkeit durch Wasser und durch Kochen scheidet sich alles Zinkoxyd ab trotz des Zuckerzusatzes, und die überstehende Flüssigkeit reagirt dann nicht mehr auf Zink. — Ich will schon hier darauf hinweisen, dass man das Zinkoxyd so wenig als das Manganoxydul, und, wie weiter unten gezeigt werden wird, das Nickeloxydul und Kobaltoxydul in eine Gruppe von Metalloxyden einreihen darf, als deren allgemeine Eigenschaft Will*) angiebt: „Gegenwart von Weinsäure und vielen anderen nichtflüchtigen organischen Substanzen verhindert die Fällung dieser Oxyde durch ätzende oder kohlensaure Alkalien." Vielmehr weist die genaue Prüfung nach, dass obige nichtflüchtige organische Substanzen nicht immer im Stande sind die Fällung der Oxyde durch Ammoniak zu verhindern. Fresenius**) führt schon an, dass ein *grosser Ueberschuss* freier Säure *allein* die Fällungen dieser Metalloxyde verhindern kann, und auch das trifft zufolge meiner Versuche nicht zu für alle Fälle.

5. *Nickeloxydul.* Das Verhalten des Ammoniaks zu sauren, ja selbst zu neutralen Nickeloxydulauflösungen, welche durch Ammoniak gar nicht oder nur vorübergehend

*) Will, Anleitung zur chemischen Analyse p. 40.

**) Fresenius, qualitative Analyse p. 95.

Digitized by Google

gefällt werden, liess erwarten, dass bei Gegenwart von nichtflüchtigen organischen Körpern ebenfalls keine Fällung in den Nickeloxydulauflösungen durch Ammoniak bewirkt werde. Das verhält sich auch so. Zucker jedoch hindert das Erscheinen eines Niederschlages nicht; derselbe löst sich aber im Ueberschuss des Fällungsmittels. — Weinsäure in grosser Menge verhindert auch die Fällung des Nickeloxyduls durch kohlensaures Kali oder Natron; nicht aber die Citronensäure und der Zucker, obwohl erstere die vollständige Fällung verhindert, auch letzterer nie eine ganz vollkommene Fällung des Nickeloxyduls zulässt. Auch das phosphorsaure Natron fällt bei Gegenwart von Weinsäure nicht vollständig. Selbst wenn die mit Weinsäure versetzte Nickeloxydulauflösung mit Kali basisch gemacht worden ist, fällt das phosphorsaure Natron noch nicht alles Nickel aus der Lösung heraus, denn nach Absetzen des Niederschlags reagirt die überstehende Flüssigkeit noch auf Nickel, obwohl unbedeutend. Das so gebildete phosphorsaure Nickeloxydul ist im Ueberschuss des phosphorsauren Natrons wenig löslich, denn wenn man den Niederschlag in phosphorsaurem Natron kocht, zeigt das Filtrat nur Spuren von Nickel. Der Niederschlag hat einen Stich ins Grüne. — Ebenso unvollständig fällt auch das pyrophosphorsaure Natron die mit Weinsäure versetzte Nickeloxydullösung. Unter Mitwirkung von kohlensaurem Natron in grosser Menge und in der Wärme wird jedoch durch pyrophosphorsaures Natron das Nickeloxydul bis auf die Spur niedergeschlagen. — Das arsensaure und das borsaure Natron bedürfen ebenfalls der Mitwirkung des kohlensauren Natrons, um in der mit Weinsäure versetzten Nickeloxydullösung einen Niederschlag zu bewirken, der in diesen Fällen durchaus keine vollständige Fällung des Nickeloxyduls repräsentirt. Das arsensaure Kali bedarf der Beihülfe des Kalis, womit die Flüssigkeit zunächst basisch gemacht wird. — Ist Citronensäure in der Nickeloxydullösung vorhanden, so bringt Ammoniak keine Fällung hervor, sondern jene schöne lasurblaue, violett scheinende Färbung, durch welche sich die mit Ammoniak versetzte Nickeloxydullösung von der gleichen Kupferoxydlösung unterscheidet. Wendet man die Citronensäure als

Digitized by Google

Zusatz zu Nickeloxydullösungen in *sehr grossem* Ueberschuss an, so ist man im Stande die Fällungen durch Alkalien zu verhindern, wenigstens die bleibenden Fällungen. Selbst durch Combination der Reagentien ist man nicht im Stande dann die Fällungen zu fixiren. — Zucker verhindert in keinem Falle die Entstehung von Niederschlägen in Nickeloxydulauflösungen, denn selbst Ammoniak bringt bei Gegenwart von Zucker einen Niederschlag hervor, allein alle diese Niederschläge repräsentiren keine vollkommene Fällung des Nickeloxyduls. Zu dem sind die Niederschläge merkwürdig unbeständig. Im Allgemeinen fällt bei den Versuchen mit Nickeloxydul sofort die Unbestimmtheit der Reactionswirkungen auf. Keins der sonst anwendbaren Mittel führt hier ganz zum Ziele. Betrachten wir daneben noch die Schwierigkeit des Nachweises von Nickel in den mit nichtflüchtigen organischen Stoffen versetzten Nickeloxydullösungen mittelst Schwefelammonium, denn Schwefelwasserstoff hat in solchen Lösungen geringe Wirkung, so sehen wir auch dadurch einen Niederschlag entstehen, der aber bei weitem nicht alles Nickel enthält. Wendet man einen kleinen Ueberschuss von Schwefelammonium an oder sind nur kleine Mengen Alkali in der Flüssigkeit vorhanden, so behält die überstehende Flüssigkeit nach Absetzen des Niederschlags noch Nickel gelöst.

6. *Kobaltoxydul.* Die mit nichtflüchtigen organischen Substanzen versetzte Kobaltoxydullösung verhält sich den Alkalien gegenüber so ziemlich wie die Nickeloxydullösung. Ammoniak erzeugt bei Gegenwart der Weinsäure in der Kobaltoxydullösung eine rothe, bald in braun übergehende Färbung, bei Gegenwart von Citronensäure einen leichten Niederschlag und endlich bei Gegenwart von Zucker, Gummi, Stärke etc. keinen Niederschlag. Sobald die organischen nichtflüchtigen Substanzen, besonders Weinsäure und Citronensäure in grossem Ueberschuss in der Kobaltoxydullösung vorhanden sind, wird die Fällung des Kobaltoxyduls durch die Alkalien fast ganz verhindert. Ist diess jedoch nicht der Fall, so ist es immer noch nöthig, einen Ueberschuss des Fällungsmittels zu verwenden. Alle Niederschläge, die man so in den mit nichtflüchtigen organischen Sub-

Digitized by Google

stanzen versetzten Kobaltoxydullösungen erzeugt, sind nur als unvollständige Fällungen des Kobaltoxyduls zu betrachten, die etwa ausgenommen, die erhalten wurden bei nicht zu grossem Ueberschuss von Zucker. — Es herrscht hier dieselbe Unbestimmtheit in den Reactionen wie beim Nickeloxydul.

7. *Uranoxyd.* „Enthält eine Uranoxydlösung nichtflüchtige organische Substanzen, vorzüglich Weinsäure, so wird das Oxyd durch Alkalien nicht gefällt.“ Rose. Bei keinem anderen Metalloxyd trifft diess so zu, wie beim Uranoxyd. Selbst Zucker wirkt hier in verhindernder Weise, und es war durch kein anderes Alkali als durch Ammoniak möglich in der mit Zucker versetzten Uranoxydlösung einen Niederschlag zu erzeugen. In allen anderen Fällen trat höchstens eine Trübung der Flüssigkeit ein.

8. *Eisenoxydul.* Die Gegenwart nichtflüchtiger organischer Substanzen verhindert die Fällung des Eisenoxyduls durch Alkalien oft gänzlich. Setzt man Ammoniak zu der mit Weinsäure gemischten Eisenoxydullösung, so entsteht nur eine Grünfärbung der Flüssigkeit ohne Niederschlag. Die Färbung verändert sich an der Luft nach einiger Zeit und nimmt einen gelbbraunen Ton an, ein Zeichen, dass nun die Flüssigkeit Eisenoxyd enthält. Die Einwirkung des kohlensauren Natrons wird in der Eisenoxydullösung von der Weinsäure nur in geringem Maasse behindert. Die Menge der Weinsäure muss hingegen schon ziemlich bedeutend sein, soll das Eisenoxydul durch kohlensaures Natron nicht gefällt werden. Das phosphorsaure Natron bringt trotz Gegenwart der Weinsäure in der Eisenoxydullösung einen Niederschlag von hellgelbgrünlicher Farbe hervor, der in Ammoniak, in Essigsäure, in kohlensaurem Natron, in Salmiak leicht löslich ist. Merkwürdiger Weise findet die Erscheinung, dass der Niederschlag mit phosphorsaurem Natron in unversetzter Eisenoxydullösung anfangs weiss ist und durch Berührung mit der Luft blaugrünlich wird, bei Gegenwart von Weinsäure nicht statt. Der Niederschlag zeigt gleich nach dem Entstehen eine gelblich weissgrüne Farbe. Das pyrophosphorsaure Natron fällt das Eisenoxydul aus seiner mit Weinsäure versetzten Lösung nur unvollständig

Digitized by Google

aus. Dasselbe gilt vom arsensauren Natron. — Die Citronensäure verhindert die Fällung der Eisenoxydulauflösung mittelst Alkalien weit mehr als die Weinsäure, denn mit keinem Reagens gelingt es, das Eisenoxydul aus seinen mit Citronensäure versetzten Auflösungen niederzuschlagen.— Dagegen behindert Zucker oder Stärke oder Gummi diese Fällungen nur wenig. Besonders vollständige Fällungen bringen phosphorsaures, pyrophosphorsaures, arsensaures und borsaures Natron in der mit Zucker versetzten Lösung von Eisenoxydulsalz hervor.

9. *Eisenoxyd.* Nach Rose verhindern *alle* nichtflüchtige organische Substanzen die Fällung des Eisenoxyds aus seinen Auflösungen durch Alkalien vollständig, wenn sie nicht in zu geringer Menge zugesetzt sind. Diese Angabe haben alle späteren Schriftsteller wiederholt. Auf diese wichtige Erscheinung gründet sich die Trennung des Eisenoxyds von Titan*). Man versetzt nämlich die Auflösung des Eisenoxyds, welches Titansäure enthält, mit Weinsäure, — besser noch mit Citronensäure, — und fügt nun im Ueberschuss Ammoniak hinzu. Dadurch wird weder Eisenoxyd noch Titansäure gefällt. Auf Zusatz von Schwefelammonium aber wird das Eisenoxyd trotz der die Fällung der Titansäure verhindernden Weinsäure resp. Citronensäure herausgefällt, während die Titansäure gelöst bleibt und nur nach der gewöhnlichen Weise durch Vernichtung der organischen Substanz gefunden werden kann. — Die Gegenwart der Weinsäure in Eisenoxydlösungen verhindert die Fällung des Oxyds durch Ammoniak, kohlensaures Natron u. s. f., nicht aber die Fällung des Oxyds durch phosphorsaures, pyrophosphorsaures, arsensaures oder borsaures Natron, und man hat für derartige Lösungen in diesen Alkalien ein gutes Mittel, das Eisenoxyd nachzuweisen, ohne auf den bei der Thonerde angegebenen weitläufigen Weg eingehen zu müssen. Das phosphorsaure Natron fällt trotz der Weinsäure vollständig das Eisenoxyd heraus, besonders wenn man die eisenoxydhaltige Lösung mit etwas Ammoniak versetzt hat. Der Niederschlag ist gelbweiss, in Essigsäure,

---

*) Rose, Lehrbuch der analyt. Chemie Bd. 1, p. 285.

Digitized by Google

Salmiak und dem Ueberschuss des Fällungsmittels ganz unlöslich, dagegen löslich in Ammoniak und in kohlensaurem Natron. Der Niederschlag, den pyrophosphorsaures Natron in Eisenoxydullösungen bei Gegenwart der Weinsäure hervorruft, ist im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich, ebenso in Ammoniak und in kohlensaurem Natron leicht mit tiefrother Färbung. Diese Fällung mit pyrophosphorsaurem Natron erscheint nur, wenn das Reagens nicht im Ueberschuss angewendet wird, und wenn man mit Essigsäure gut ansäuert. Das arsensaure Natron fällt nicht ganz vollständig, denn im Filtrat erscheint durch Schwefelammonium noch eine schöne Grünfärbung. Der Niederschlag ist in Essigsäure ein wenig löslich. Auch die Fällung durch borsaures Natron ist nicht ganz vollkommen. — Citronensäure verhindert jede Fällung der Eisenoxydlösung durch Alkalien. — Zucker dagegen lässt wie beim Oxydul des Eisens die Fällungen mit phosphorsaurem etc. Natron zu.

10. *Kupferoxyd.* Die Fällung des Kupferoxyds aus seinen Lösungen vermittelst Alkalien wird durch nichtflüchtige organische Substanzen verhindert. Doch machen phosphorsaures etc. Natron eine Ausnahme; bei Gegenwart der Weinsäure und bei Zugegensein von Zucker, Gummi oder Stärke fällen nicht allein diese alkalischen Salze, sondern selbst Ammoniak, kohlensaures Kali und Natron etc. Am vollständigsten tritt die Fällung des Kupferoxyds aus seiner mit Weinsäure versetzten Lösung durch phosphorsaures Natron ein. Arsensaures, borsaures und besonders pyrophosphorsaures Natron wirken nur in Verbindung mit kohlensaurem Natron ziemlich vollständig. — In der mit Zucker versetzten Kupferoxydlösung erzeugt Ammoniak nicht allein die schöne, charakteristische blaue Färbung, sondern eine, wenn auch schnell vorübergehende Fällung, — kohlensaures Natron stets einen bleibenden Niederschlag; ebenso erzeugen phosphorsaures etc. Natron stets Niederschläge. Die Empfindlichkeit des phosphorsauren Natrons in Kupferoxydlösungen bei Gegenwart der Weinsäure möchte sich eignen als Mittel zum Nachweis kleiner Mengen

Digitized by Google

Kupferoxyds in Weinen*), wozu bisher hauptsächlich Kaliumeisencyanür verwendet wurde, und zwar auch in rothen Weinen, wozu das Kaliumeisencyanür nur dann ausreicht, wenn die Kupferoxydmenge ziemlich bedeutend ist.

11. *Cadmiumoxyd.* Nichtflüchtige organische Körper verhindern die Fällung des Cadmiumoxyds aus seinen Auflösungen durch Ammoniak und Kali und Natron, nicht aber die Fällung durch kohlensaure Alkalien. Jedoch ist die Fällung des Cadmiumoxyds durch kohlensaures Natron nicht immer vollständig, trotzdem der Niederschlag stets auch bei grossen Mengen von Weinsäure entsteht. Fügt man aber nach der Zugabe von kohlensaurem Natron noch phosphorsaures Natron hinzu, so entsteht der Niederschlag vollständig und in der Flüssigkeit ist keine Spur von Cadmiumoxyd nachzuweisen. Statt des kohlensauren Natrons ist in letzterem Falle auch Kali anzuwenden, wenn auch mit geringerer Sicherheit. Ebenso bringt das pyrophosphorsaure Natron auch bei Gegenwart von Weinsäure in der Cadmiumoxydlösung einen Niederschlag hervor, besonders unter Beihülfe des kohlensauren Natrons oder des Kali; derselbe löst sich aber im überschüssigen Fällungsmittel. Arsensaures und borsaures Natron verhalten sich ebenso wie resp. das pyrophosphorsaure und phosphorsaure Natron. Merkwürdiger Weise wirkt die Citronensäure von allen nichtflüchtigen Substanzen in Auflösungen des Cadmiumoxyds am schwächsten. Sie vermag hier kaum die Fällung durch Ammoniak zu verhindern, indem Ammoniak aus der mit Citronensäure versetzten Cadmiumoxydlösung einen leichten Niederschlag hervorbringt, der sich jedoch schnell wieder auflöst. Kohlensaures Natron fällt das Cadmiumoxyd selbst bei Ueberschuss von Citronensäure. Ebenso fällen phosphorsaures, arsensaures und pyrophosphorsaures Natron vollständig; weniger vollkommen das borsaure Natron. — Ein Zusatz von Zucker zur Cadmiumauflösung verhindert jede Fällung derselben durch Ammoniak, nicht aber die durch kohlensaures, phosphorsaures, borsaures und und besonders nicht die durch arsensaures Natron.

*) Rose, Lehrbuch der analyt. Chemie Bd. I, p. 165.

Digitized by Google

12. *Bleioxyd.* Ist eine Bleioxydlösung mit Weinsäure oder Citronensäure versetzt, so tritt doch fast immer die Fällung durch Ammoniak ein, immer aber die Fällung durch die anderen Alkalien, besonders unter Assistenz des Ammoniaks; ist jedoch die Bleioxydlösung mit Zucker versetzt, so wird die Fällung mit Ammoniak gänzlich verhindert, ebenso die durch kohlensaures, phosphorsaures und arsensaures Natron. Bei Anwendung von phosphorsaurem Natron im Ueberschuss und Benutzung der Wärme fällt phosphorsaures Bleioxyd trotz grossen Ueberschusses an Zucker. Der Niederschlag ist in Essigsäure unlöslich.

13. *Wismuthoxyd* verhält sich dem Bleioxyd analog.

14. *Chromoxyd.* „Durch Gegenwart von organischen nicht flüchtigen Substanzen kann das Verhalten der Chromoxydauflösungen zu Reagentien wesentlich geändert werden. Ist zum Beispiel Weinsäure zu Chromoxydauflösungen gesetzt, so entsteht zwar durch Ammoniak ein graugrünlicher Niederschlag, aber es bleibt viel Chromoxyd aufgelöst; *die blauen und grünen Chromoxydauflösungen verhalten sich in dieser Hinsicht gleich.*"*) Den ersten Theil dieser Aufstellung fand ich bestätigt; dem zweiten, den auch kein anderes Lehrbuch weiter enthält, kann ich nicht beipflichten. Dass zunächst die Chromoxydlösungen in ihrem Verhalten gegen Alkalien durch Weinsäure, Citronensäure etc. weniger verändert werden als viele andere Metalloxyde, spricht auch Fresenius**) aus, wie ich es besonders für die violette Lösung des Chromoxydes bestätigt fand. — Weinsäure verhindert die Fällung des Chromoxyds aus seiner grünen Lösung durch kohlensaures, phosphorsaures, pyrophosphorsaures, borsaures Natron selbst bei Neutralisation der Flüssigkeit, ja selbst wenn dieselbe basisch gemacht wurde. Ammoniak und arsensaures Natron gaben eine unvollständige Fällung des Chromoxydes aus der mit Weinsäure versetzten grünen Lösung desselben. Dagegen verhindert die Weinsäure die Fällung des Chromoxydes aus seiner violetten Lösung durch Alkalien nicht. Ein höchst eigenthümliches Verhalten zeigt der

*) Rose, Lehrb. der analyt. Chemie I, p. 351.
**) Fresenius, Anleit. zur chem. Analyse I, p. 91.

Digitized by Google

Niederschlag, den man aus der violetten Chromoxydlösung bei Gegenwart von Weinsäure mittelst phosphorsaurem Natron erhält. Er ist graugrün und löst sich in Ammoniak beim Erwärmen mit violetter Farbe, scheidet sich aber beim Erkalten wieder ab. Kocht man die Flüssigkeit mit dem Niederschlage, so wird derselbe grün und ist dann in Ammoniak unlöslich. Citronensäure verhindert die Fällung der violetten Chromoxydauflösungen durch Alkalien nicht; die grünen Chromoxydauflösungen aber werden nur durch Ammoniak unvollständig, nicht aber durch kohlensaures, arsensaures, pyrophosphorsaures oder borsaures Natron bei Gegenwart von Citronensäure gefällt. Phosphorsaures Natron erzeugt in diesem Falle eine Trübung; pyrophosphorsaures Natron ruft eine lebhafte grüne Färbung der Lösung hervor. Der Niederschlag durch Ammoniak löst sich schon im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder auf mit grüngrauer Farbe und die Färbung der Flüssigkeit spielt von Grün in Violett. — Die Fällung des Chromoxydes aus seiner violetten Lösung durch Alkalien wird durch Zucker und ähnliche Substanzen nicht verhindert. In grünen Chromoxydlösungen, die mit Zucker versetzt wurden, bringt nur Ammoniak einen Niederschlag hervor und dieser löst sich im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht wieder auf. Die Flüssigkeit färbt sich dabei violett. Die Fällung ist eine unvollkommene. Bei sehr grossem Ueberschuss des Fällungsmittels erzeugt auch arsensaures Natron in der grünen Chromoxydlösung bei Gegenwart von Zucker einen Niederschlag. —

Digitized by Google

XIX.
Versilberung des Glases auf kaltem Wege.

Von

Dr. Ferd. Bothe,
Director der königl. Provinzialgewerbeschule in Saarbrücken.

Das Verfahren von Petitjean zur Herstellung von Silberspiegeln besteht bekanntlich darin, eine ammoniakalische Lösung von Silberoxyd durch Anwendung von Weinsäure oder weinsaurem Alkali bei einer Temperatur von 60 bis 90° C. zu reduciren. Der Umstand, dass angeschimmelte Lösungen von Weinsäure diese Reduction bisweilen besser hervorbringen, veranlasste mich, Untersuchungen über die bei dieser Reaction entstehenden Verbindungen anzustellen, deren Resultate zunächst die Entdeckung einer neuen organischen Säure — über welche ich mir weitere Mittheilungen vorbehalte — dann aber das zu beschreibende Verfahren der Glasversilberung war.

Die bei demselben zu verwendenden Flüssigkeiten werden dargestellt wie folgt:

1) Die Silberlösung.

Salpetersaures Silberoxyd wird in Wasser gelöst und nach und nach so lange mit Ammoniakwasser versetzt, bis der entstandene braune Niederschlag fast vollständig wieder verschwunden ist, darauf die Flüssigkeit filtrirt und so weit mit Wasser verdünnt, dass auf 1,00 Grm. Silbersalz 100 Kubik-Centim. Lösung entstehen.

2) Die Reductionsflüssigkeit.

Eine wässerige Lösung von salpetersaurem Silberoxyd wird mit Seignettesalzlösung gefällt, der Niederschlag auf ein grosses Filter gebracht und nach dem Abtropfen auf dem Filter selbst mit siedendem Wasser übergossen, in welchem er sich unter Schwärzung zum grössten Theile löst. Auf 10,0 Grm. Silbersalz sind 8,290 Seignette-Salz erforderlich, und es bedarf der entstandene Niederschlag circa 5 Ltr. Wasser zur Zersetzung und Lösung. Aus der erkalteten Lösung scheidet sich leicht das Silbersalz einer neuen

Digitized by Google

organischen Säure, welche ihres hohen Sauerstoffgehaltes wegen von mir *Oxyweinsäure* genannt worden ist, in Krystallen aus, die sich, in erwärmtem Wasser vollständig und ohne weitere Zersetzung lösen.

3) Die Zusatzflüssigkeit.

Um das Silber weiss und dicht zu fällen, eventuell ein leichteres Anhaften und Diffundiren der Flüssigkeit an einer benetzten Glasfläche zu veranlassen, ist ein Zusatz von Seignettesalzlösung erforderlich, 1,00 Grm. dieses Salzes, gelöst zu 50 C.C. Lösung.

Werden gleiche Raumtheile der Flüssigkeiten 1 und 2 gemischt, so beginnt alsbald die langsame Ausscheidung reducirten Silbers, welches sich spiegelnd an Glasflächen ansetzt und eine mit tiefblauer Farbe durchsichtige, festhaftende Schicht bildet. Ein dichteres und weisseres Silber scheidet sich aus, wenn man auf 100 C.C. der genannten Mischung 1 bis 2 C.C. der unter 3 beschriebenen Seignettesalzlösung zusetzt, nur erscheint dann gegen Beendigung des Processes das ausgeschiedene Silber flockig und schlecht haftend.

Die Herstellung einer inneren Versilberung von Glasgefässen geschieht ohne Weiteres durch Eingiessen der beschriebenen Mischung, in 3 bis 4 Stunden ist die Schicht hinreichend dick und lässt sich nach dem Reinigen mit Wasser und vollständigen Trocknen durch Firniss dauerhaft schützen. Spiegelglasplatten erfordern eine sorgfältige Reinigung mit Salpetersäure, mit präcipitirter kohlensaurer Kalkerde oder Magnesia und weingeistiger Lösung von Benzol. Die so vorbereitete Platte wird dann mit einer verdünnten Seignettesalzlösung (1,00 Grm. auf 200—300 C.C. Wasser) benetzt, horizontal gelegt und mit der bezüglichen Mischung 1 bis 2 Millim. hoch übergossen. Zwar ist die Reduction in 3 bis 4 Stunden beendigt und ein einmaliges Aufgiessen zur Erzeugung des Spiegels ausreichend, allein es ist zweckmässig, die Flüssigkeit nach 1 oder 2 Stunden abzugiessen, die Platte abzuspülen und aufs Neue Flüssigkeit darauf zu bringen, da nur auf diese Weise die kleinen Oeffnungen, welche durch die unvermeidlichen Staubtheilchen entstehen, vollständig zu beseitigen sind. Nach dem

Digitized by Google

Abspülen und Trocknen verträgt die Schicht ein Firnissen und ist dann vollständig dauerhaft.

Das beschriebene Verfahren ist von mir durch beinahe fünf Jahre erprobt worden, und besitzt sicherlich den Vorzug vor allen bisher publicirten Methoden: es ist anwendbar bei jeder Temperatur, erfordert geringe Fertigkeit, erspart zusammengesetzte Apparate und arbeitet mit Flüssigkeiten, die wohlfeil und für sich allein haltbar sind. Auf 1 Quadr. Meter Fläche bedarf man für 2 Millim. Dicke der benetzenden Schicht nur 2 Liter Flüssigkeit, also 10,00 Grm. salpetersaures Silberoxyd in ammoniakalischer Lösung und 2,00 Grm. zur Herstellung der Reductionsflüssigkeit.

Die abgegossene Flüssigkeit enthält 50 bis 60 p.C. der angewendeten Silbermenge und lässt sich zwar nicht wieder zur Erzeugung der ersten, spiegelnden Silberschicht verwenden, doch aber nach Zusatz einiger Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd und neue Reductionsflüssigkeit zur Verstärkung dieser Schicht, so dass der Silberverbrauch ein höchst geringer genannt werden kann.

XX.

Ueber die chemische Constitution der sogenannten. Alkoholradicale.

Von

C. Schorlemmer.

(Journ. of the Chem. Soc. Ser. 2, vol. I, Decbr. 1863 p. 425).

Die isomeren Glieder der beiden Gruppen, in welche die Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2} ihrer Bildung gemäss getheilt werden, nämlich die Hydrüre und die Radicale ähneln einander ungemein; der einzig deutliche Unterschied in ihren physikalischen Eigenschaften, den man bis jetzt kennt, ist die Verschiedenheit ihrer Siede-

Digitized by Google

punkte. Würtz hat indessen vor kurzem eine ähnliche Verschiedenheit bezüglich des Siedepunktes bei mehreren Hydrüren von identischer Zusammensetzung beobachtet, und er legt dieser Eigenschaft den Namen physikalischer Isomerie bei (Compt. rendues LI, p. 1164). Bezüglich ihrer chemischen Eigenschaften sind allein die Glieder der Hydrürgruppe kürzlich genauer untersucht; sie liefern bei der Einwirkung von Chlor als erstes Substitutionsproduct die entsprechenden Chloride. Weit weniger kennt man die Producte der Einwirkung des Chlors auf die Radicale. Alles, was Frankland und Würtz nach dieser Richtung gezeigt haben, ist, dass Chlor für Wasserstoff substituirt werden kann, doch erhielten sie nur Verbindungen, welche 2 oder 4 At. Chlor enthielten. Frankland hat ferner gezeigt, dass durch Einwirkung von zwei Volumen Chlor auf ein Volumen Methyl ein Gas von der Zusammensetzung $C_2H_4Cl_2$ gebildet wird, während das isomere Aethylhydrür unter den nämlichen Umständen eine Flüssigkeit liefert, welche die nämliche Zusammensetzung hat. Daher hat man allgemein geschlossen, dass die Radicale nicht die Homologen vom Grubengas sind, wie Laurent und Gerhardt zuerst supponirten (Chem. Soc. Quart. J. III, 323).

Die folgende Mittheilung enthält die ersten Resultate einer Untersuchung über die Derivate der Radicale. Die Hauptabsicht des Verfs. war, zu versuchen, ein Atom Wasserstoff durch Chlor zu ersetzen, und diese Chlorverbindungen mit den Chlorderivaten der Hydrüre zu vergleichen. Als Ausgangspunkt diente das gemischte Radical Aethylamyl, welches mit Heptylhydrür isomer ist, und das Radical Amyl $C_{20}H_{22}$. Diese Substanzen wurden nach Würtz's Methode durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Aethyl- und Amyljodid erhalten.

1) *Aethyl-Amyl.*

Wenn ein Strom von Chlorgas in Aethyl-Amyl geleitet wird, welches eine kleine Quantität Jod enthält, so wird das Chlor vollständig absorbirt, indem die Flüssigkeit heiss wird und Chlorwasserstoff ausgiebt. Wenn die Einwirkung des Chlorgases unterbrochen wird, bevor der Kohlenwasser-

Digitized by Google

stoff vollständig angegriffen ist, und die chlorhaltige Flüssigkeit wiederholten fractionirten Destillationen unterworfen wird, so erlangt man zwei Verbindungen von constantem Siedepunkt, eine grössere Quantität einer Flüssigkeit, welche bei 150° C. siedet und eine geringere Quantität einer Flüssigkeit, welche bei ungefähr 190° C. siedet.

Die erste dieser Verbindungen ist identisch mit Heptylchlorid, das der Verf. bereits in einer frühern Mittheilung beschrieben hat (s. dies. Journ. XCI, 54). Sie besitzt den nämlichen Siedepunct und die nämlichen charakteristischen Eigenschaften. Folgende Analysen zeigen, dass sie dieselbe Zusammensetzung besitzt:

1) 0,3327 Substanz gaben 0,3578 Chlorsilber
2) 0,1932 Substanz gaben 0,1875 Chlorsilber und 0,0140 metallisches Silber.

	Berechnet.		Gefunden. I.	Gefunden. II.
C_7	84	62,45	—	—
H_{15}	15	11,15	—	—
Cl	35,5	26,40	26,60	26,39
	134,5	100,00		

Die Identität dieses Chlorids mit Heptylchlorid wurde ferner durch Erhitzen der Substanz mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat in einer zugeschmolzenen Röhre geprüft, wodurch die Substanz in das correspondirende Sulfhydrat verwandelt wurde; letzteres wurde mit Heptylsulfhydrat verglichen, welches in gleicher Weise aus Heptylchlorid dargestellt war. Beides waren farblose Flüssigkeiten, welche bei 155—158° C. siedeten, sowohl einen mercaptanähnlichen als auch aromatischen Geruch besassen und alle charakteristischen Reactionen der Mercaptane zeigten.

0,1955 des aus Aethyl-Amyl abgeleiteten Sulfhydrats gaben nach der von Carius vorgeschlagenen Methode der Schwefelbestimmung 0,3470 schwefelsauren Baryt, entsprechend 24,38 p.C. Schwefel, während die Formel $C_{14}H_{16}S_2$ 24,24 p.C. erfordert.

Die bei ungefähr 190° C. siedende Flüssigkeit hat die Zusammensetzung $C_{14}H_{14}Cl_2$, wie die folgende Chlorbestimmung zeigt:

Digitized by Google

0,1755 Substanz gaben 0,2890 Chlorsilber und 0,0085 metallisches Silber.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{14}	84	49,71	—
H_{14}	14	8,28	—
Cl_2	71	42,01	41,85
	169	100,00	

Diese Verbindung stellt daher das einfach gechlorte Heptylchlorid dar und ist ohne Zweifel identisch mit 2fach Chlorönanthylen, bei 191° C. siedend, welches Limpricht durch Einwirkung von 5fach Chlorphosphor auf Oenanthol darstellte (dies. Journ. LXXII, 382) ebenso wie nach Beilstein das einfach gechlorte Aethylchlorid identisch ist mit zweifach Chloräthyliden, welche Verbindungen man nach einem dem obigen analogen Verfahren erlangt.

2) *Amyl.*

Amyl verhält sich gegen Chlor gerade so wie Aethyl-Amyl. Aus den Chlorsubstitutionsproducten wurde eine grosse Quantität einer Flüssigkeit erhalten, die bei ungefähr 200° C. siedete und die Zusammensetzung $C_{20}H_{21}Cl$ besass.

1) 0,2070 Substanz gaben 0,1575 Chlorsilber u. 0,0075 metallisches Silber.

2) 0,1890 Substanz gaben 0,1355 Chlorsilber u. 0,0120 metallisches Silber.

	Berechnet.		Gefunden. I.	Gefunden. II.
C_{20}	120	68,00	—	—
H_{21}	21	11,89	—	—
Cl	35,5	20,11	20,08	20,01
	176,5	100,00		

Würtz erhielt durch Einwirkung von Chlorzink auf Amylalkohol einen Kohlenwasserstoff, der die Zusammensetzung des Amyls besass, bei 155—157° C. siedete und den er den Namen Diamylhydrür gab. Aus diesem Hydrür stellte er das Diamylchlorid dar, welches zwischen 190—200° siedet. Pelouze und Cahours isolirten aus amerikanischem Petroleum einen Kohlenwasserstoff von der nämlichen Zusammensetzung. Der Siedepunkt dieses Rutylhydrürs

Digitized by Google

wie sie ihn nennen, ist 160—162° C. und der des Rutylchlorids 204—206° (s. dies. Journ. XCI, 98).

Es scheint, als ob diese beiden Hydrüre mit Amyl identisch sind; sicherlich liefern sie identische Chlorverbindungen. Die geringe Differenz der Siedepunkte kann leicht durch den Umstand erklärt werden, dass es äusserst schwierig ist, ein Product von constantem Siedepunkt aus einem eine grosse Anzahl ähnlicher Verbindungen enthaltenden Gemische zu isoliren.

Den obigen Verbindungen könnte der Name *Dekatylverbindungen* beigelegt werden.

Ob die grössere Differenz, welche man bezüglich der Siedepunkte anderer isomerer Körper dieser Reihe beobachtet, nur von einer Beimengung von Unreinheiten abhängt, welche, wie an dem Amylhydrür zu bemerken ist, den Siedepunkt beträchtlich verändert — oder ob es zwei oder mehrere Reihen dieser Kohlenwasserstoffe giebt, welche einen physikalischen Isomerismus und chemische Identität zeigen, muss durch spätere Untersuchungen entschieden werden. Man trifft einen solchen Unterschied in den Siedepunkten auch in der ölbildenden Reihe. Einige der Hydrüre, welche der Verf. in einem früheren Aufsatze beschrieben hat, besitzen einen höheren Siedepunkt als ihre früher bekannten Isomeren. Da sie vermittelst der stärksten Säuren gereinigt waren, hielt der Verf. es für möglich, dass der Siedepunkt durch letztere erhöht worden war. Um diese Frage zu entscheiden, fügte er zu etwas Aethyl-Amyl, welches constant bei 88° C. siedete, einen grossen Ueberschuss eines Gemisches starker Schwefelsäure und Salpetersäure. Die Flüssigkeiten wurden 14 Tage in Berührung gelassen und häufig geschüttelt. Während dieser Zeit fand nur eine geringe Einwirkung Statt; das Aethyl-Amyl wurde alsdann von den Säuren entfernt, mit Wasser gewaschen, über Kali getrocknet und über Natrium destillirt; der Siedepunkt war nicht verändert, indem die ganze Flüssigkeit bei 88° C. überging.

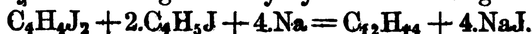
Aus den obigen Resultaten dieser Untersuchung wagt der Verf. den Schluss zu ziehen, dass zwischen Hydrüren und Radicalen, wenigstens unter den höheren Gliedern die-

Digitized by Google

ser Reihe kein chemischer Unterschied existirt, und dass die Bildung der Radicale eine wirkliche Synthese ist, ganz analog der Synthese von Amylen, welche Würtz durch Wirkung von Zinkäthyl auf Allyljodid bewerkstelligte (s. dies. Journ. LXXXIX, 320) oder der von Amylen und Propylen aus Zinkäthyl und Chloroform nach Beilstein und Rieth.

Sind diese Ansichten richtig, so bietet sich eine Anzahl wichtiger Fragen zur Untersuchung dar. Wie schon erwähnt, zeigen Methyl und Aethylhydrür ein verschiedenes chemisches Verhalten. Wie verhalten sich die Verbindungen zwischen C_4H_6 und $C_{14}H_{16}$? Geben nur die beiden niedrigsten Isomeren dieser Reihe verschiedene Derivate oder zeigen andere eine ähnliche Abweichung und mit welchem Gliede hört diese Differenz auf? oder wird sie vielleicht geringer, je höher die Verbindung in der Reihe steht? Durch Synthese dieser homologen Körper können wir die höchsten Glieder der Reihe, welche nicht durch fractionirte Destillation isolirt werden können, in reinem Zustande erhalten, und so können wir über die etwas dunkle Region der sogen. Paraffine Licht erhalten. Eine andere Frage ist die, ob wir in Kohlenwasserstoffen einer anderen Reihe Wasserstoff durch Methyl, Aethyl, Propyl u. s. w. substituiren und so eine Reihe von Homologen dieser Kohlenwasserstoffe erlangen können, und in welcher Beziehung diese Homologen zu früher bekannten Homologen stehen. Ist z. B. Phenyl-Methyl identisch mit Toluol, oder nur isomer; gehören die Derivate dieser Verbindung zur Toluyl- oder Benzylgruppe, oder sind sie nur Isomere von beiden?

Anstatt homologe Reihen durch Substitution von Wasserstoff durch Methyl, Aethyl u. s. w. aufzubauen, ist es vielleicht möglich, zwei Atome eines einatomigen Radicals mit einem Atom eines zweiatomigen zu verbinden und so aus Aethylverbindungen Hexylhydrür zu erlangen.



$$C_4H_4J_2 + 2.C_4H_5J + 4.Na = C_{12}H_{14} + 4.NaJ.$$

Die sogenannten Radicale anderer Reihen scheinen das nämliche Verhalten wie die der Reihe C_nH_{2n+2} zu zeigen. Fittig erhielt durch Einwirkung von Natrium auf einfach gebromtes Benzol den Kohlenwasserstoff $C_{24}H_{10}$ welchen

Digitized by Google

er als das Radical Phenyl ansieht. Dieser Körper steht zu Benzidin $C_{24}H_{12}N_2$ in der nämlichen Beziehung wie Benzol $C_{12}H_6$ zu Phenylen-Diamin $C_{12}H_8N_2$ (Ann. Chem. Pharm. CXXIV, 275). Die Bildung dieses sogenannten Phenyls erscheint als eine Synthese eines Gliedes der Reihe C_nH_{2n-14}.

XXI.

Ueber eine neue Methode der Darstellung der Quecksilber- und Zinkverbindungen der Alkoholradicale.

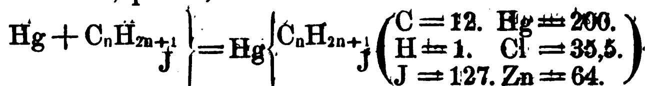
Von

E. Frankland und B. F. Duppa.

(Auszug aus Journ. Chem. Soc. [2] Vol. I, p. 415, Decbr. 1863 u. Vol. II, p. 29, Jan. 1864).

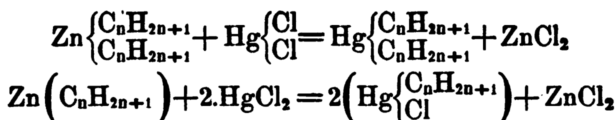
Die Organo-Quecksilberverbindungen sind bisher nach einander bei den folgenden Processen dargestellt worden: —

I. Quecksilber und das Jodid des Alkoholradicales wurden der Wirkung von Sonnenlicht oder diffusem Tageslicht ausgesetzt, worauf die directe Vereinigung der beiden Körper Statt fand und die Jodquecksilberverbindung resultirte (Phil. Trans. 1852, p. 436):



$$Hg + \left.\begin{matrix} C_nH_{2n+1} \\ J \end{matrix}\right\} = Hg \left\{\begin{matrix} C_nH_{2n+1} \\ J \end{matrix}\right. \quad \begin{pmatrix} C = 12. & Hg = 200. \\ H = 1. & Cl = 35{,}5. \\ J = 127. & Zn = 64. \end{pmatrix}$$

II. Quecksilberchlorid wurde mit der Zinkverbindung des Alkoholradicals vermischt, wobei eine Organo-Quecksilberverbindung gebildet wurde, die entweder 2 At. des Alkoholradicals oder 1 At. eines solchen Radicals und 1 At. Chlor enthielt, indem die Natur des Products von der Anwendung des einen oder andern der Mischungsbestandtheile im Ueberschuss abhing (Phil. Trans. 1858, p. 163 und 1859, p. 417):



$$Zn\begin{cases}C_nH_{2n+1}\\C_nH_{2n+1}\end{cases}+Hg\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases}=Hg\begin{cases}C_nH_{2n+1}\\C_nH_{2n+1}\end{cases}+ZnCl_2$$

$$Zn\left(C_nH_{2n+1}\right)+2.HgCl_2=2\left(Hg\begin{cases}C_nH_{2n+1}\\Cl\end{cases}\right)+ZnCl_2$$

Auch durch Behandlung der Chorquecksilberverbindung des ersten Processes mit der Zinkverbindung eines Alkoholradicals können Organo-Quecksilberverbindungen gewonnen werden. Jod-Quecksilber-Aethyl und -Methyl können mit ziemlicher Leichtigkeit nach dem ersten Process dargestellt werden, die entsprechende Amylverbindung indessen ist bisher nur in so kleinen Quantitäten gewonnen worden, dass dieselben nur eben zur Nachweisung der Identität ausreichten. Andererseits erfordern Quecksilber-Aethyl und Methyl grosse Quantitäten der Zinkverbindungen der entsprechenden Radicale zu ihrer Darstellung, während die Darstellung von Quecksilber-Amyl wegen der Unmöglichkeit Zink-Amyl in genügender Quantität darzustellen, bisher noch niemals versucht worden ist. Unter diesen Umständen wird eine neue und weniger mühsame Reaction zur Darstellung dieser Körper wahrscheinlich den Chemikern nicht unwillkommen sein, und schlagen daher die Verf. folgende vor, die vor kurzem während der Verfolgung von Untersuchungen anderer Art zu ihrer Kenntniss kam:

Wirkung von Natrium-Amalgam auf Methyljodid in Gegenwart von essigsaurem Aether.

Wenn Methyljodid in Berührung mit Natrium-Amalgam gebracht wird, so findet selbst nach längerer Digestion keine wahrnehmbare Wirkung bei gewöhnlichen Temperaturen Statt, aber nach Zusatz weniger Tropfen von essigsaurem Aether wird das Amalgam augenblicklich angegriffen, und eine lebhafte Wirkung, von ziemlicher Erhöhung der Temperatur und einer schwachen Gasentwicklung begleitet, setzt sich eine Zeit lang fort. Eine Mischung von zehn Gewichtstheilen Methyljodid und einem Gewichtstheil essigsauren Aethers wurde mit Natriumamalgam behandelt, die Mischungsflasche abwechselnd geschüttelt um die Reaction zu befördern, und in kaltes Wasser getaucht, um die Erhöhung der Temperatur zu mässigen. Mit dem Halse der

Digitized by Google

Flasche wurde ein kleiner Liebig'scher Condensator verbunden, um den Dampf von Methyljodid zurückzuhalten. Das Ende der Reaction erkennt man nach dem Sinken der Temperatur, wenn ein paar Tropfen der klar in der Flasche bleibenden Flüssigkeit beim Kochen mit Salpetersäure nur nur noch äusserst geringe Spuren von präcipitirtem Jod liefern.

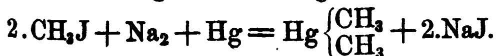
Wenn die Quantität des gebildeten Jodnatriums so gewachsen ist, dass sie die ätherische Flüssigkeit teigig macht und so eine genügende Berührung mit dem Amalgam verhindert, so ist es rathsam, im Wasserbade den flüchtigeren Theil des Inhalts abzudestilliren.

Am Ende der Reaction wurde der Rückstand in der Flasche mit Wasser gemischt und der Destillation in einem Oelbade unterworfen, dessen Temperatur nicht über 110° C. zu steigen braucht. Das ätherische Destillat, nach Abscheidung des Wassers mit alkoholischer Kalilauge geschüttelt (um den essigsauren Aether zu entfernen), und darauf mit Wasser gut gewaschen, besitzt den Siedepunkt und andere Eigenschaften des Quecksilbermethyls. Ein Theil davon wurde in Alkohol gelöst und so lange mit Jod behandelt, als dieses noch keine bleibende Färbung erzeugte. Die so erlangte Krystallmasse von Jod-Quecksilbermethyl wurde mit Alkohol gewaschen und aus heissem Methylalkohol umkrystallisirt, worin die Verbindung löslicher ist, als in Aether oder Aethylalkohol. Die schönen perlmutterartigen Krystalle wurden zwischen Fliesspapier gepresst, über Schwefelsäure im Vacuo getrocknet und der Analyse unterworfen. Die erhaltenen analytischen Resultate stimmen genau mit der Formel



$$Hg\begin{cases}CH_3\\J\end{cases}$$

Die Bildung von Quecksilbermethyl aus Jodäthyl und Natriumamalgum stellt folgende Gleichung dar:



$$2.CH_3J + Na_2 + Hg = Hg\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases} + 2.NaJ.$$

Digitized by Google

Wirkung von Natriumamalgam auf Aethyljodid in Gegenwart von essigsaurem Aether.

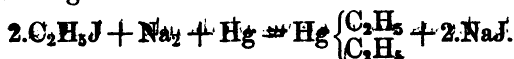
Die Erscheinungen bei dieser Reaction sind ganz analog denen der vorigen. Das rectificirte und über Chlorcalcium getrocknete Quecksilberäthyl siedete constant bei 159° C. und besass identische Eigenschaften mit dem zuerst von Buckton dargestellten.

Mit alkoholischer Lösung von überschüssigem Sublimat behandelt, lieferte die Verbindung einen reichlichen krystallinischen Niederschlag von Quecksilberchloräthyl, welcher nach seiner möglichst vollkommenen Trennung von der Mutterlauge in siedendem Alkohol aufgelöst und durch Wasser gefällt, eine weisse Krystallmasse lieferte. Diese wurde mit heissem Wasser gewaschen, worin sie nur wenig löslich war, über Schwefelsäure im Vacuo getrocknet und der Analyse unterworfen. Die analytischen Zahlen stimmen genau mit der Formel



$$Hg\begin{cases}C_2H_5\\Cl\end{cases}$$

Folgende Gleichung stellt die Bildung des Quecksilberäthyl bei obiger Reaction dar:



$$2.C_2H_5J + Na_2 + Hg = Hg\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\end{cases} + 2.NaJ.$$

Wirkung von Natriumamalgam auf Amyljodid bei Gegenwart von essigsaurem Aether.

Die Verf. bringen bei dieser Reaction 5 Gewichtstheile Amyljodid und 1 Gewichtstheil des essigsauren Amyl-Aethers in Berührung mit dem Natriumamalgam. Die Reaction geht ebenso energisch vor sich, wie vorher und die Masse bedarf äusserer Abkühlung. Eine intermediäre Destillation ist aber nicht nöthig, indem die Flüssigkeit hinreichend flüssig für die vollständige Beendigung der Reaction bleibt. Das resultirende Product wurde der Destillation im Wasserbade unterworfen, um den essigsauren Aether abzuscheiden. Hierauf wurde ein Dampfstrom in die Retorte geleitet, bis ungefähr die Hälfte der schweren Flüssigkeit übergegangen war. Die rückständige ätherische Flüssigkeit wurde mit

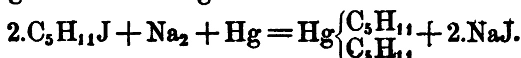
Digitized by Google

Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und lieferte alsdann bei der Analyse Resultate, die mit der Formel


$$Hg\begin{cases}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{cases}$$

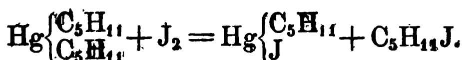
übereinstimmten.

Die Wirkung des Natriumamalgams auf Amyljodid stellt folgende Gleichung dar:


$$2.C_5H_{11}J + Na_2 + Hg = Hg\begin{cases}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{cases} + 2.NaJ.$$

Quecksilberamyl ist eine farblose, durchsichtige, bewegliche Flüssigkeit, welche einen sehr schwachen Amylgeruch besitzt und auf der Zunge einen anhaltenden Geschmack zurücklässt, der den anderen Organo-Quecksilberverbindungen ähnlich ist. Es kann selbst im Vacuo ohne theilweise Zersetzung nicht destillirt werden. Obgleich es eine Temperatur von 140° C. vertragen kann, so scheidet sich doch schon lange vor Erreichung des Siedepunkts Quecksilber in beträchtlicher Quantität ab. Dieses Verhalten unter dem Einflusse der Wärme konnte aus dem analogen Verhalten von Quecksilberäthyl erwartet werden, welches, wie Buckton beobachtete (Phil. Trans. 1858, p. 163) bei einer Temperatur von 205° C. unter schwacher Explosion zersetzt wird. Quecksilberamyl kann indessen mit Wasser ohne Zersetzung destillirt werden. Es ist unlöslich in Wasser und sehr schwach löslich in Alkohol, leicht löslich aber in Aether. Spec. Gew. bei 0° C. = 1,6663. Der Luft ausgesetzt erleidet es keine Oxydation, lässt man es aber in Chlor fliessen, so erzeugen sich augenblicklich dichte weisse Dämpfe von Quecksilberchloramyl. Bringt man es mit festem Jod in Berührung, so zischt es wie glühendes Eisen in Wasser. Die Reaction mit Brom ist noch heftiger.

Eine ätherische Lösung von Quecksilberamyl, zuerst mit alkoholischer Jodlösung und dann mit festem Jod behandelt, erstarrt fast zu einer krystallinischen Masse von Quecksilberjodamyl, während gleichzeitig Jodamyl gebildet wird.


$$Hg\begin{cases}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{cases} + J_2 = Hg\begin{cases}C_5H_{11}\\J\end{cases} + C_5H_{11}J.$$

Das rohe Quecksilberjodamyl wurde mit schwachem

Digitized by Google

Alkohol gewaschen, zwischen Fliesspapier gepresst und aus heissem Alkohol umkrystallisirt, wobei es sich in kleinen perlglänzenden Schuppen abschied; im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet lieferte es bei der Analyse Zahlen, welche genau mit der Formel



$$Hg\begin{cases}C_5H_{11}\\J\end{cases}$$

übereinstimmten.

Quecksilberjodamyl krystallisirt aus siedendem Alkohol in kleinen glänzenden Schuppen, ist nicht sehr leicht löslich in Alkohol, aber reichlich in Aether löslich. Rücksichtlich dieser Krystalle bemerkten die Verf., dass wenn zu einer siedenden alkoholischen Lösung ein paar Tropfen alkoholischer Kalilauge gefügt wurden und die Flüssigkeit erkaltet, einige Zeit lang sich keine Krystalle bildeten, dass dann aber statt der mikroskopischen Schuppen im ersten Fall sich grosse durchsichtige Krystalltafeln bildeten; diese Tafeln mit Wasser gewaschen und in Alkohol gelöst, gaben wieder die kleinen Krystalle des ersten Falles. Trotz des grossen Unterschiedes im äusseren Ansehen sind beide Krystallarten ihrer chemischen Natur nach identisch, wie analytische Versuche die Verf. überzeugt haben. Quecksilberjodamyl ist etwas löslich in heissem Wasser, woraus es sich beim Erkalten in kleinen Krystallen abscheidet, welche in der Flüssigkeit als opalisirende Wolke erscheinen. Beim Schmelzen erleidet die Verbindung keine Zersetzung, sobald ihr Schmelzpunkt, der bei 122° C. liegt, nicht sonderlich überschritten wird; bei 140° C. beginnt sie gelb zu werden, indem sich Quecksilberjodür bildet; beim Erkalten erstarrt sie zu einer stearinähnlichen, krystallinischen Masse. In einem Luftstrom mässig erhitzt, kann das Quecksilberjodamyl ohne Veränderung sublimirt werden. Durch eine alkoholische Kalilösung wird es höchstens nur theilweise zersetzt.

Quecksilberchloramyl ($HgC_5H_{11}Cl$) wird leicht durch Behandlung von Quecksilber-Amyl mit überschüssiger alkoholischer Sublimatlösung gewonnen. Es ähnelt sehr dem Quecksilberjodamyl in seinen Eigenschaften, ist unlöslich in Wasser, aber reichlich löslich in heissem Alkohol und

Digitized by Google

Aether. Aus seiner alkoholischen Lösung krystallisirt es in schönen Nadeln, welche bei gelinder Wärme ohne Zersetzung sublimirt werden können. Es schmilzt bei 86° C. und hat das Aussehn eines klaren, farblosen Oels. Es hält hartnäckig Spuren von Sublimat zurück und kann davon nur durch wiederholte Auflösung in Alkohol und Fällung mit Wasser befreit werden.

Wirkung von Natriumamalgam auf Hexyl- (Caproyl) *Jodid in Gegenwart von essigsaurem Aether.*

Prof. Wanklyn hatte den Verf. freundlichst eine Probe von Hexyljodid überlassen, welche durch Wirkung von Jodwasserstoff auf Mannit dargestellt, war, und welches, wie er gezeigt hat, einen anomalen Hexylalkohol liefert. Mit dieser Probe führten die Verf. ihre Versuche aus.

Anomales Hexyljodid wird leicht durch Natriumamalgam bei Gegenwart von essigsaurem Aether angegriffen; unter den gebildeten Producten findet sich indessen keine Spur einer Organo-Quecksilber-Verbindung. Dieses Resultat deutet darauf hin, dass diese Reaction bequem zur Unterscheidung normaler und anomaler Jodide von Alkoholradicalen benutzt werden kann, indem die Gegenwart einer Organo-Quecksilberverbindung, selbst bei Anwesenheit geringer Quantitäten leicht durch Zusatz eines kleinen Stückchen Jods zu einem Tropfen der Flüssigkeit auf einem Uhrglase nachgewiesen werden kann, wobei die Quecksilberjodverbindung mit einem Male und zwar krystallinisch gebildet wird.

Wirkung von Natriumamalgam auf Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von essigsaurem Aether.

Der Versuch der Verf., analog den obigen Reactionen Quecksilberwasserstoff darzustellen gelang nicht. Jodwasserstoff ist in essigsaurem Aether leicht löslich und das Natriumamalgam wirkt leicht auf die Lösung ein, doch entwickelt sich nur *reiner* Wasserstoff.

Die Rolle, welche der essigsaure Aether bei den obigen Reactionen spielt, haben die Verf. nicht ermitteln können,

Digitized by Google

so viel scheint nur gewiss zu sein, dass die Quantität dieses Aethers sich durch die Reaction nicht vermindert.

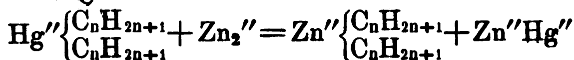
Aethyläther, für den essigsauren Aether substituirt, bringt nicht das gewünschte Resultat hervor, wohl aber sind ameisensaures Aethyloxyd und essigsaures Methyloxyd ebenso wirksam, wie das essigsaure Aethyloxyd. Die Verf. haben gefunden, dass das Quecksilberäthyl, durch Einwirkung von Natriumamalgam auf ein Gemisch von Aethyljodid und essigsaurem Methyloxyd gebildet, keine Spur von Quecksilbermethyl enthält.

Eine Hauptsache zum Gelingen der Reactionen ist *das richtige Verhältniss der Metalle im Amalgam*; die Quantität des Natriums kann kaum zu gering genommen werden, besonders für die niedrigen Glieder der Reihe; Amalgame, in denen weniger Alkalimetall ist, wirken energischer als solche, zu denen eine grössere Quantität Natrium genommen wird. Das Verhältniss, welches die Verf. zur Darstellung der Organo-Quecksilberverbindungen empfehlen ist 1 Th. Natrium auf 500 Th. Quecksilber.

Anknüpfend an die soeben im Auszuge mitgetheilten Resultate haben Frankland und Duppa (Journ. Chem. Soc. [2] Vol. II, Jan. 1864 p. 29)

eine neue Reaction für die Darstellung der Zinkverbindungen der Alkoholradicale

angegeben, indem sie aus den oben beschriebenen Quecksilberverbindungen entsprechende Zinkverbindungen nach der Gleichung



$$Hg''\begin{cases}C_nH_{2n+1}\\C_nH_{2n+1}\end{cases} + Zn_2'' = Zn''\begin{cases}C_nH_{2n+1}\\C_nH_{2n+1}\end{cases} + Zn''Hg''$$

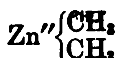
darstellten.

Wirkung von Zink auf Quecksilbermethyl.

Fein granulirtes, trocknes Zink wird in eine Glasröhre, welche 5 Atmosphären aushalten kann, gebracht und dem Volumen nach ungefähr halb so viel Quecksilbermethyl zugefügt. Die Röhre wird hierauf in eine Spitze ausgezogen und fast horizontal in ein Oelbad von 120° C. gelegt. Nach 24stündiger Digestion kann die Reaction als beendigt angesehen und das Zinkmethyl abdestillirt werden.

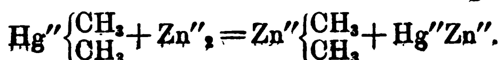
Digitized by Google

Nach der Rectification besass das so gewonnene Zinkmethyl einen constanten Siedepunkt von 46° C. und im flüssigen Zustand bei 10,5° C. ein spec. Gew. = 1,386. Die bei der Analyse erlangten Zahlen stimmen genau mit der Formel



$$Zn''\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$$

Den chemischen Process veranschaulicht folgende Formel:

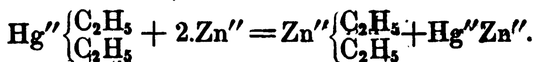


$$Hg''\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right. + Zn''_2 = Zn''\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right. + Hg''Zn''.$$

Wirkung von Zink auf Quecksilberäthyl.

Quecksilberäthyl wird von Zink noch leichter als die entsprechende Methylverbindung angegriffen; eine 36stündige Digestion bei 100° genügt zur Umwandlung der Quecksilberverbindung in die entsprechende Zinkverbindung. Um während der Digestion eine Oxydation zu vermeiden, setzt man die nicht tubulirte am Halse in eine Spitze ausgezogene Retorte, welche die Mischung enthält, auf ein Dampfbad, bis die eingeschlossene Luft hinlänglich verdünnt ist, worauf die Spitze zugeschmolzen wird. Nach vollendeter Zersetzung hat man den Inhalt der Retorte nur einer Destillation zu unterwerfen. Das Destillat siedet beständig bei 118° C. und zeigt alle Eigenschaften des reinen Zinkäthyls.

Den chemischen Process veranschaulicht folgende Gleichung:



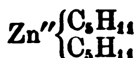
$$Hg''\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right. + 2.Zn'' = Zn''\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right. + Hg''Zn''.$$

Wirkung von Zink auf Quecksilberamyl.

Quecksilberamyl, mit Zink in derselben Weise wie Quecksilberäthyl behandelt und einem Oelbad von 130° C. 36 Stunden lang ausgesetzt, wird vollständig in Zinkamyl verwandelt, und bedarf letzteres nur der Destillation, um es von dem Zinkamalgam zu trennen. Bei der Rectification begann das Destillat bei ungefähr 50° C. zu sieden, wobei eine geringe Menge eines Gemisches von Amylen und Amylwasserstoff überdestillirte, während das Thermometer rasch auf 220° C. stieg; zwischen dieser letzteren

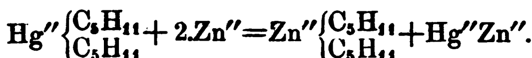
Temperatur und 222° C. ging der Rest des Productes über.

Die bei der Analyse erlangten Zahlen stimmen genau mit der Formel



$$Zn''\begin{cases}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{cases}$$

Den chemischen Process veranschaulicht folgende Gleichung:



$$Hg''\begin{cases}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{cases}+2.Zn''=Zn''\begin{cases}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{cases}+Hg''Zn''.$$

Zinkamyl ist eine farblose, durchsichtige und bewegliche Flüssigkeit von amylähnlichem Geruch und 1,022 spec. Gew. bei 0°. Sie siedet bei 220° C. und destillirt unverändert über. Eine Bestimmung der Dampfdichte nach Gay-Lussac's Methode gab als spec. Gew. des Dampfes 6,95 Grm.

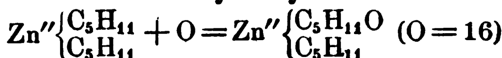
Zinkamyldampf besteht daher aus einem Volumen Zinkdampf, vereinigt mit 2 Vol. Amyl, im Ganzen zu 2 Vol. condensirt.

2 Vol. Amyldampf		9,8124
1 Vol. Zinkdampf		4,4942
	2 :	14,3066
		7,1533

gefunden 6,95.

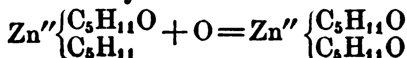
Bei ungefähr 240° C. wird Zinkamyl langsam zersetzt; eine Dampfdichte bei dieser Temperatur genommen gab die Zahl 6,64 und als der Apparat erkaltete, fand sich, dass sich eine bemerkenswerthe Quantität von Amylen und Amylwasserstoff gebildet hatte.

Zinkamyl raucht stark wenn es der Luft ausgesetzt wird, aber es entzündet sich nicht freiwillig, wie es bei den correspondirenden Methyl- und Aethylverbindungen der Fall ist; lässt man es aber in reinen *Sauerstoff* fliessen, so entzündet es sich mit glänzender weisser Flamme unter einer schwachen Detonation. Durch langsame Oxydation wird Zinkamyl zuerst in Zinkamyl-Amylat verwandelt.



$$Zn''\begin{cases}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{cases}+O=Zn''\begin{cases}C_5H_{11}O\\C_5H_{11}\end{cases}\quad(O=16)$$

und endlich in Zinkamylat:

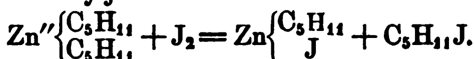


$$Zn''\begin{cases}C_5H_{11}O\\C_5H_{11}\end{cases}+O=Zn''\begin{cases}C_5H_{11}O\\C_5H_{11}O\end{cases}$$

Digitized by Google

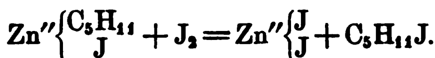
Bringt man Zinkamyl mit *Chlor* in Berührung, so entzündet es sich von selbst und brennt mit dunkler, russiger Flamme.

Zusatz von *Jod* zu Zinkamyl wird von beträchtlicher Temperaturerhöhung begleitet, wobei die Masse teigig wird und sich Zinkamyljodid bildet:



$$Zn''\left\{\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}\right. + J_2 = Zn\left\{\begin{matrix}C_5H_{11}\\J\end{matrix}\right. + C_5H_{11}J.$$

Weiterer Zusatz von Jod machte die Masse wieder flüssig und fast klar, indem das Zinkamyljodid wieder zersetzt wird:



$$Zn''\left\{\begin{matrix}C_5H_{11}\\J\end{matrix}\right. + J_2 = Zn''\left\{\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right. + C_5H_{11}J.$$

Bei der Behandlung des Products mit Wasser löste sich Zinkjodid auf, während eine schwere Flüssigkeit, bei 147° C. siedend und die Eigenschaften des Jodamyls zeigend, zurückblieb.

Wirkung anderer Metalle auf Quecksilberäthyl.

Die Wirkung des *Eisens*, dargestellt aus Eisenoxyd durch Wasserstoff, auf Quecksilberäthyl scheint gleich Null zu sein. In den Versuchen bei Temperaturen von 100 bis 150° C. bildete sich kein Amalgam, eben so wenig wie eine Spur irgend einer Eisenäthylverbindung. Es resultirten aus den Versuchen nur grosse Quantitäten brennbarer Gase und eine Fällung von metallischem Quecksilber.

Kupfer, in Form von Drehspähnen, zeigte auf Quecksilberäthyl nach 3 Stunden bei 100° C. keine Einwirkung; nach 6stündiger Einwirkung bei 150° C. indessen war das Metall schwach amalgamirt, und beim Oeffnen der Röhre zeigte sich Gasentwickelung.

Die Ausscheidung des metallischen Quecksilbers scheint in diesem Falle eher von der Zersetzung des Aethyls durch die Wärme, als von irgend einer Einwirkung des metallischen Kupfers herzurühren.

Cadmium und Quecksilberäthyl wirken nur sehr langsam und unvollkommen auf einander ein. Es bildet sich

Digitized by Google

wie beim Zink ein Amalgam und auch eine ziemliche Quantität von Cadmiumäthyl; aber trotz langer Digestion bei einer Temperatur von 100—130° C. gelang es den Verf. nicht, ein von Quecksilberäthyl freies Product zu erhalten.

Fein pulverisirtes *Wismuth* mit Quecksilberäthyl erwärmt wurde ziemlich beträchtlich angegriffen und Wismuthäthyl in grossen Quantitäten gebildet; indessen gelang es trotz mehrstündiger Digestion bei 120—140° C. nicht, das Ganze der Quecksilberverbindung zu zersetzen. Vielleicht wäre diess erreicht worden, wenn eine grössere Quantität Wismuth zur Reaction angewandt worden wäre.

Silber zersetzt bei 100° Quecksilberäthyl nicht, während sich bei 150° eine ziemlich starke Einwirkung bemerkbar macht; doch konnte unter dem in grosser Menge entwickelten Gas keine Spur einer Organo-Silberverbindung wahrgenommen werden.

Goldblätter verschwinden in Quecksilberäthyl bei einer Temperatur von 120° schnell, indem sich unter Gasentwickelung ein vollkommenes Amalgam bildet. Doch wird keine Organo-Goldverbindung gebildet.

XXII.

Erwiederung auf die Einwendungen, welche gegen meine Untersuchung über den Ozon-Wasserstoff erhoben worden sind.

Von

G. Osann. *)

J. Löwenthal sagt, dies. Journ. LXXVIII, 116: „er vermisse bei meiner Untersuchung eine Prüfung der rau-

*) In mehreren in der letzten Zeit von mir veröffentlichten Aufsätzen ist anstatt G. vor meinem Namen H. gesetzt worden, was ich hiermit, um Irrungen zu vermeiden, bekannt mache. G. Osann.

Digitized by Google

chenden Schwefelsäure auf schweflige Säure, welche bekanntlich im rauchenden Vitriolöl oft vorkomme."

Was diese Einwendung betrifft, so bemerke ich erstens, dass ich zu meinen Versuchen stets das zweite Destillat der rauchenden Nordhäuser Schwefelsäure anwendete, welche mit 6 Theilen Wasser vermischt, die elektrolytische Flüssigkeit abgab. — Diese Säure ist frei von Salzsäure, Salpetersäure, Eisen, arseniger Säure und Selen, wie sich mir aus einer besonderen Prüfung ergab. Dass sie keine schweflige Säure enthielt, zeigte mir folgender Versuch. — Der Apparat, mittelst welchem der Versuch angestellt wurde, bestand aus einer Glasröhre von 1½" Weite und 6½" Höhe. Die Röhre ist an einem Ende mit einem eingekitteten Stöpsel versehen. Durch denselben geht in das Innere der Röhre eine gebogene Glasröhre mit Kugel. In diese wird von Aussen die Flüssigkeit hineingegossen, welche der Wirkung des Ozon-Wasserstoffs ausgesetzt werden soll. Im Innern der Röhre befindet sich neben der gebogenen Glasröhre ein Platinstreifen, der über den Stöpsel hinausragt und die negative Elektrode bildet. Die Röhre wird nun in ein Becherglas gebracht, welches die elektrolytische Flüssigkeit enthält. Zugleich ist in diesem Becherglas ausserhalb der Glasröhre ein Platindrath, welcher als positive Elektrode dient. Der Apparat ist abgebildet in den Würzburger Verhandlungen der physikalisch-medicinischen Gesellschaft, naturhistorischer Theil, Bd. IV, H. 1, p. 21. Nachdem die Mischung von Schwefelsäure und Wasser gemacht worden ist, sie hat gewöhnlich eine Temperatur von 35° R., wird sie ins Becherglas gegossen und eine Säule durch die Platin-Elektroden geschlossen. Es entwickelt sich jetzt an der positiven Elektrode Ozon-Sauerstoffgas an der negativen Ozon-Wasserstoffgas. Die Reactionen des letzteren können erkannt werden, indem das Glas durch die gekrümmte Röhre geht, welche die hierzu geeigneten Flüssigkeiten enthält. — Das über den Stöpsel hervorragende Ende der Glasröhre wurde mit einer rechtwinklig gebogenen Glasröhre verbunden, deren freies Ende in ein Gläschen ging, welches 25,8 Grm. Wasser enthielt. Die Säule blieb 18 Stunden geschlossen, während welcher Zeit fortwährend Ozon-Wasserstoffgas

Digitized by Google

durch das Wasser strich. — Als das Wasser nach dieser Zeit geprüft wurde, reagirte es weder sauer noch alkalisch. — Wäre nun die schweflige Säure die Ursache der reducirenden Wirkung des Ozon-Wasserstoffs, so hätte sie in dem Wasser abgesetzt werden müssen.

Zweitens. Es wurden in Cubikcentimeter-Röhren Gasvolumina von Ozonwasserstoffgas mit salpetersaurem Silberoxyd zusammengebracht und 6 Tage lang damit in Berührung unter wiederholtem Hin- und Herbewegen der Röhre gelassen. Das reducirte Silber wurde hierauf abfiltrirt und das Filtrat mit concentrirter Salpetersäure versetzt und bis zur Hälfte eingedampft. Wäre in der Flüssigkeit schweflige Säure gewesen, so hätte diese durch das Kochen mit Salpetersäure zu Schwefelsäure oxydirt sein müssen. Es konnte jedoch durch Zusatz von salpetersaurem Baryt keine Schwefelsäure entdeckt werden.

Lässt man Tage lang den Strom der Säule durch die verdünnte Schwefelsäure hindurch gehen, so bildet sich allerdings durch die desoxydirende Wirkung des Ozon-Wasserstoffgas auf die Säure eine Schwefelverbindung, ich vermuthe eine niedere Säure, welche das sich entwickelnde Ozon-Wasserstoffgas begleitet. Es scheint mir aber nicht schweflige Säure zu sein. Es ist diess eine nothwendige Folge der grossen reducirenden Wirkung dieses Gases.

II. Herr C. Brunner hat in einer Abhandlung: „über die Einwirkung des Wasserstoffgases auf Lösungen einiger Metallsalze,“ Berner Mittheilungen N. 555—556, Einwendungen gegen die Ergebnisse meiner Versuche über den Ozon-Wasserstoff gemacht, welche ich in Folgendem beantworten will.

Im ersten Theil seines Aufsatzes handelt er von der reducirenden Wirkung des gewöhnlichen auf chemischem Wege ausgeschiedenen Wasserstoffgas auf salpetersaures Silberoxyd und zeigt, dass das darin enthaltene Silberoxyd darin reducirt werde. — Er schliesst diesen Theil seines Aufsatzes mit der Bemerkung: „ganz ähnlich verhält sich essigsaures und schwefelsaures Silberoxyd“. — Was letzteres betrifft, so muss ich diesem bestimmt widersprechen.

Digitized by Google

Bei meiner Untersuchung über die Wirkung des elektrolytisch ausgeschiedenen Wasserstoffgases auf Silbersalze, war es mir gleich anfänglich darum zu thun, ein solches aufzufinden, auf welches das auf chemischem Wege ausgeschiedene nicht wirkt. Ich fand nun in schwefelsaurem Silberoxyd ein solches Salz, welches sowohl bei der gewöhnlichen Temperatur, als auch in dem Fall, dass das auf gewöhnlichem Wege mittelst Zink und Schwefelsäure dargestellte Wasserstoffgas durch die elektrolytische Flüssigkeit bei einer Temperatur von 35° R. hindurchgeleitet nicht zersetzt wird. Die Auflösung des schwefelsauren Silberoxyds befand sich hierbei in der in der grossen Glasröhre enthaltenen gekrümmten Röhre.

Ich habe gefunden, dass die Wirkung des Ozon-Wasserstoff am besten erfolgt, wenn Wasser mit einem frischen Destillat Nordhäuser Vitriolöl gemischt und zugleich zur Elektrolyse angewendet wird. Ob diess davon herrührt, dass eine solche Säure mehr wasserfreie Schwefelsäure enthält als eine, die längere Zeit aufbewahrt wurde, kann ich jetzt noch nicht sagen, ich behalte mir aber vor, in dieser Richtung meine Untersuchung fortzusetzen. Die Richtigkeit dieser Beobachtung will nun Herr Brunner dadurch widerlegen, dass er nachwiess, dass mit Natrium aus Wasser ausgeschiedenes Wasserstoffgas auf Platinchlorid eben so wirkt, wie gewöhnliches durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure aus Zink erhaltenes. — Wie aber soll dieser Versuch mit dem meinigen zusammengebracht werden? Herr Brunner hat nur Versuche angestellt mit chemisch ausgeschiedenem Wasserstoffgas, während der Schwerpunkt meiner Untersuchung in der Wirkung des elektrolytisch ausgeschiedenen Wasserstoffgases beruht. Es sind diess aber offenbar zwei ganz verschiedene Dinge. Wenn man bedenkt, welche Beziehungen die beiden Elektroden zur Wärme und zum Licht haben, so lässt sich wohl annehmen, dass der galvanisch ausgeschiedene Wasserstoff sich anders verhält als der gewöhnliche, oder ist der Wasserstoff nicht ebenso einer Polarisation fähig, wie Schönbein vom Sauerstoff nachgewiesen hat?

Würzburg, den 13. Juni 1864.

Digitized by Google

XXIII

Chemische Untersuchung der Schwefelquelle zu Rothenburg an der Tauber.

Vom

Freiherrn v. Bibra.

Ich werde mich in dem Folgenden einfach darauf beschränken, von den chemischen Resultaten zu sprechen, welche ich sowohl an Ort und Stelle selbst als auch zu Hause im Laboratorium erhalten habe, da die Beschreibung der Quelle, ihre Fassung und Aehnliches, in ihrem gegenwärtigen Zustande sowohl als auch geschichtliche Angaben über dieselbe, und die geognostischen Verhältnisse der Umgegend, in einer besonderen Schrift von einer anderen Feder behandelt werden. Als allgemeine Angabe mag indessen hier Platz finden, dass die Quelle aus den mittleren und und unteren Lagen des fränkischen Muschelkalks entspringt.

In den ersten Tagen des October vorigen Jahres erhielt ich 27 steinerne Flaschen, jede etwa fünf Schoppen bayerisch haltend, gut verkorkt und mit Pech geschlossen, und einige Tage später erfolgte eine gleiche Sendung, mit welchen Mengen die Untersuchung im Laboratorium sogleich begonnen und durchgeführt wurde.

Arbeiten an der Quelle.

Anfang Mai laufenden Jahres 1864 begab ich mich nach Rothenburg und nahm, des Morgens um 11 Uhr, die an der Quelle selbst nöthigen Versuche vor. Es hatte den ganzen Tag vorher in Strömen geregnet, am Tage der Untersuchung stand nach Sonnenaufgang das Thermometer fast auf dem Gefrierpunkte und 11 Uhr an der Quelle im Schatten auf + 6,5° R., obgleich die Sonne am Himmel stand.

Digitized by Google

Die Temperatur der Quelle betrug + 9,20° R. = + 11,52° C. und nach an Ort und Stelle vorgenommenen Untersuchungen war auch die während des Winters gefundene Temperatur die gleiche.

Das Aneroïd-Barometer zeigte: 738,0 Mm. Quecksilberstand = 327,1‴.

Das specifische Gewicht des Wassers indessen, bereits im Laboratorium bestimmt bei + 16° R. = + 20° C. betrug 1,0017.

Das aus einer Röhre strömende Wasser zeigte starken Geruch nach Schwefelwasserstoff, war vollständig klar und schäumte beim Schütteln stark.

Der Geschmack des Wassers ist stark nach Schwefelwasserstoff, aber keineswegs unangenehm und verräth gleichzeitig eine gewisse Beimengung an Kohlensäure.

Die Prüfung mit einigen Reagentien ergab Folgendes:

Ammoniak erzeugte sogleich eine ziemlich starke Trübung, welche indess auf Zusatz von mehr Wasser fast vollständig wieder verschwindet.

Kleesaures Ammoniak erzeugte augenblicklich einen starken Niederschlag.

Chlorbaryum verhielt sich ebenso.

Salpetersaures Silber gab einen ziemlich starken, sich fast augenblicklich bräunenden Niederschlag.

Lakmustinctur, das entsprechende Papier und Malvenpapier zeigten nur sehr schwache Röthung.

Durch Gallussäure und Gerbsäure konnte indess keine Färbung erhalten werden.

Die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs und der Kohlensäure wurde auf folgende Weise ausgeführt.

Für das Schwefelwasserstoffgas bediente ich mich einer Jodlösung (A), welche in 100 C.C. 1,260 Grm. Jod enthielt, und als Gegenprobe einer zweiten Jodlösung (B), welche in 100 C.C. 0,63 Grm. Jod enthielt.

Man liess 500 C.C. des Wassers in eine tarirte Flasche fliessen, setzte die nöthige Menge Stärke hinzu und gab unter den bekannten Vorsichtsmaassregeln die Jodlösung (A) aus einer graduirten Röhre in die Flüssigkeit, bis die ein-

Digitized by Google

getretene Jodamylumreaction bei starkem Umschwenken des Gefässes nicht mehr verschwand.

Für 500 C.C. des Wassers bedurfte man in 4 ganz genau stimmenden Versuchen von der Jodlösung (A) 4,70 C.C., also für 1000 C.C. Wasser: 9,40 C.C. Jodlösung. 1 C.C. dieser Jodlösung entspricht 0,0017 Grm. Schwefelwasserstoff.

Zwei Versuche mit der Jodlösung (B) gaben ganz entsprechende Resultate.

Während des Winters wurden im Laboratorium bereits Versuche angestellt, hinsichtlich der Jodmenge, welche das von Schwefelwasserstoff vollständig befreite Wasser bis zur Jodamylumreaction bedurfte, indem das Wasser, unter Ersatz des verdampften, so lange erhitzt wurde, bis durch Chlorkupfer, Ammoniak, Bleiessig und Silbersalze kein Schwefelwasserstoff mehr nachgewiesen werden konnte.

1000 C.C. der so behandelten Flüssigkeit bedurften 0,40 C.C. Jodlösung (A) welches 0,0007 Schwefelwasserstoff entspricht, und nachdem diese Menge von der oben erhaltenen abgezogen wird, ergiebt sich für das an der Quelle untersuchte Wasser: 0,0153 Grm. Schwefelwasserstoff in 1000 C.C.

Ich habe zwar an der Quelle gemessene Quantitäten des Wassers mit Chlorkupfer-Ammoniak versetzt, habe aber die erhaltenen Niederschläge nicht zur quantitativen Untersuchung und Bestimmung des Schwefelwasserstoffs benutzt, da ich bereits während des Winters, durch im Laboratorium angestellte Versuche die Erfahrung machte, dass die auf diese Weise erhaltenen Schwefelwasserstoffmengen stets etwas zu gering ausfallen, und unter sich selbst auch nicht vollkommen stimmen.

Zur Bestimmung der *Kohlensäure* wurden an der Quelle in graduirte und fest verschliessbare Flaschen 50 C.C. vollkommen klarer Chlorcalcium-Ammoniaklösung gebracht und hierauf 300 C.C. des Wassers einfliessen lassen, geschüttelt, fest verstopft und mit nach Hause genommen.

Durch geeignete Behandlung mit titrirter Salpetersäure und Natronlauge wurde erhalten, berechnet auf 1000 C.C.

Digitized by Google

des Wassers: *Kohlensäure*, freie, gebundene und halbgebundene: 0,1820 Grm.

Arbeiten im Laboratorium.

Die ausführliche qualitative und quantitative Untersuchung wurde, wie bereits oben erwähnt, mit den in Steinflaschen mir zugesendeten Wasser während des Herbstes 1863 und im Winter 1864 vorgenommen.

Die qualitativen Untersuchungen wurden fast vollständig nach den Methoden ausgeführt, wie sie in Fresenius trefflicher „Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse," neunte Auflage 1856, angegeben sind, wesshalb eine nähere Bezeichnung kaum nöthig. Es wurde gefunden:

a) *In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:*

Kali	Chlor
Natron	Schwefelsäure
Kalkerde	Kohlensäure
Magnesia	Schwefelwasserstoff.
Eisen.	

b) *In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:*

Lithion	Phosphorsäure
Ammonium.	Salpetersäure
Thonerde.	Organische Substanz.

Zu diesen in unwägbarer Menge vorhandenen Bestandtheilen und zu der qualitativen Analyse überhaupt mag bemerkt werden, dass Lithion auf spectralanalytischem Wege nachgewiesen wurde.

Was die organische Substanz betrifft, so gab sich ihre Anwesenheit durch die Schwärzung der Rückstände grösserer abgedampfter Massen des Wassers leicht zu erkennen. Es wurden hierauf 6000 Grm. des Wassers zur Trockne verdampft, mit concentrirter Kalilauge ausgekocht und filtrirt. Ein Theil des Filtrats wurde mit Essigsäure angesäuert und hierauf mit Ammoniak behandelt, nach 24 Stunden filtrirt, das Filtrat abermals mit Essigsäure angesäuert und essigsaures Kupfer zugesetzt.

Digitized by Google

Es zeigte sich keine Spur eines bräunlichen Niederschlags, die *Abwesenheit von Quellsatzsäure* war mithin nachgewiesen.

Die Flüssigkeit wurde hierauf mit kohlensaurem Ammoniak versetzt bis zur blauen Färbung und leicht aufgekocht. Da abermals keine Spur eines Niederschlags entstand, so ergab sich auch die *Abwesenheit von Quellsäure.*

Wird übrigens eine grössere Menge des beim Abdampfen erhaltenen Rückstandes mit Alkohol und hierauf mit Wasser ausgezogen, so zeigt sich das aus der mit Wasser verdünnten Alkohollösung mit salpetersaurem Silber gefällte Chlorsilber, durch organische Substanz röthlich gefärbt, erhält durch Erhitzen bis zur beginnenden Schmelzung aber wieder seine gewöhnliche Farbe.

Aus dem bereits mit Alkohol erschöpften Rückstande wird aber durch Wasser abermals organische Substanz ausgezogen und durch salpetersaures Silber gefällt. Dieser Niederschlag enthält kaum Spuren von Chlorsilber und wird durch Zusatz von Ammoniak etwas intensiver.

Es scheint mithin die organische Substanz jedenfalls aus 2 Körpern zu bestehen, und eine annäherend quantitative Bestimmung der geringen Mengen derselben wäre vielleicht ermöglicht gewesen. Ich habe indessen vorgezogen, dasselbe aufzusparen, bis vielleicht durch Sinterabsätze oder ähnliche Producte eine grosse Menge derselben erhalten werden kann, welche eine nähere Untersuchung erlaubt.

Die *Abwesenheit von kohlensaurem Kali* ergab sich durch Mangel an alkalischer Reaction und nicht Aufbrausen bei Säurezusatz zum Filtrate einer stark concentrirten Menge des Wassers.

Dass aller Schwefelwasserstoff als freies Schwefelwasserstoffgas und nicht als ein alkalisches Schwefelmetall vorhanden, ergab sich durch starke und augenblickliche Bräunung eines mit Bleizuckerlösung versetzten und über das Wasser gehaltenen Papierstreifens und endlich dadurch: dass durch einen Strom von Wasserstoffgas das Schwefelwasserstoff vollständig aus dem Wasser ausgetrieben werden kann.

Digitized by Google

Ich füge bei, dass alle Niederschläge und die durch die geeignete Behandlung in getrennten Gruppen erhaltenen Substanzen durch ein grosses Instrument von Steinheil spectralanalytisch geprüft wurden.

Quantitative Analyse.

1) *Schwefelwasserstoff.*

Vor Allem muss hier bemerkt werden, dass, wider Erwarten, der Gehalt an Schwefelwasserstoff und Kohlensäure bei den Untersuchungen an der Quelle selbst etwas geringer gefunden wurde als bei dem mir im vergangenen Herbste in Steinflaschen zugesendeten Wasser.

Die Methode der Untersuchng war ganz dieselbe, wie die oben angegebene an der Quelle selbst vorgenommene.

An der Quelle, wie angegeben, wurde gefunden für 1000 C.C. Wasser: 0,0153 Grm. Schwefelwasserstoff.

In dem Wasser von drei gleichzeitig im Herbste gefüllten Steinflaschen wurde gefunden, Mitte October 1863:

Flasche	I.	1700	C.C. Wasser bedurften C.C. Jodl. (A)	18,80.
„	II.	1700	„ „ „ „ „	18,80.
„	III.	1700	„ „ „ „ „	18,70.

Diess entspricht Schwefelwasserstoff 0,0320 Grm. und für 1000 C.C. Wasser: Schwefelwasserstoff 0,0188 Grm. nach Abzug von 0,0007 Grm.: 0,0181 Grm.

Genau dieselben Resultate wurden mit Steinflaschen erhalten, welche ich im Februar 1864 öffnete, und welche ich mithin fast 5 Monate lang im Keller aufbewahrt hatte.

Alles Wasser frisch aus den Steinflaschen entleert war so klar und hell als jenes an der Quelle, und es geht hieraus sowohl als aus dem stets gleichen Schwefelwasserstoffgehalte wenigstens hervor, dass sich das in Steinflaschen versendete Wasser ganz vortrefflich hält.

Was den geringeren Gehalt an Gas im Frühlinge betrifft, so ist demselben kaum irgend eine Bedeutung beizulegen, und ist derselbe vielleicht durch die mächtigen Regengüsse und die Nähe der Tauber bedingt, ohne Zweifel aber nur vorübergehend, wofür schon die lange Zeit spricht,

Digitized by Google

während welcher die Quelle als ein „Schwefelwasser" benutzt wird.

Bei der Zusammenstellung der erhaltenen Resultate habe ich übrigens die Zahlen berechnet, welche ich bei dem in Steinflaschen versendeten Wasser erhalten habe.

2) *Kohlensäure.*

Das soeben vom Schwefelwasserstoff Gesagte gilt genau für die Kohlensäure.

Untersucht auf demselben oben angegebenen Wege wurde im Wasser der Steinflaschen gefunden für 1000 C.C. Kohlensäure, freie, gebundene und halbgebundene: 0,2177 Grm. An der Quelle selbst für 1000 C.C.: 0,1820 Grm.

Ich habe auch hier die beim versendeten Wasser gefundene Menge verrechnet.

3) *Bestimmung des Chlors.*

Eine gewogene Menge des Wassers wurde mit Salpetersäure angesäuert, etwa auf die Hälfte eingeengt und mit salpetersaurem Silber gefällt.

I. 500 Grm.	gaben	Chlorsilber	0,035
II. 500 „	„	„	0,034
		Mittel	0,0345

Gleich Chlor für 1000 Grm. Wasser 0,0175.

4) *Bestimmung der Schwefelsäure.*

Gleich verschiedenen anderen Schwefelwässern verliert das Schwefelwasser von Rothenburg durch längeres Stehen an der Luft (10 bis 14 Tagen) seinen Schwefelwasserstoffgehalt, indem ein Theil desselben entweicht, ein anderer in der Art zersetzt wird, dass sich zuerst Schwefel ausscheidet, der das Wasser trübt, endlich aber in Schwefelsäure verwandelt wird, worauf sich das Wasser wieder vollständig klärt*).

---

*) Hat eine gewisse Menge des Wassers auf solche Weise allen Schwefelwasserstoff verloren, so dass durch Silber- und Bleisalze, sowie durch Chlorkupfer-Ammoniak keine Spur desselben mehr nach-

Digitized by Google

Da Versuche zeigten, dass bei Fällung mit Chlorbaryum stets ungleiche Mengen von schwefelsaurem Baryt erhalten wurden, weil ebenfalls ungleiche Mengen von Schwefelwasserstoff entweichen, und eben so mehr oder weniger Schwefel in der Flüssigkeit zu Schwefelsäure oxydirt wurden, behandelte ich 1000 Grm. des Wassers mit Kupferchlorid. Das Wasser wurde augenblicklich geruchlos und klärte sich in einer gut verschlossenen Flasche nach 24 Stunden vollkommen. Nach dem Decantiren und Filtriren wurde mit Chlorbaryum gefällt.

In drei Versuchen wurde erhalten:

I.	Schwefelsaurer Baryt:	2,436
II.	„ „	2,450
III.	„ „	2,433

entsprechend:

I.	Schwefelsäure	0,8369
II.	„	0,8417
III.	„	0,8359
Schwefelsäure im Mittel		0,8381

5) *Bestimmung der Kieselerde.*

1000 Grm. des Wassers mit etwas Salzsäure versetzt, zur Trockne abgedampft, nach dem Erkalten mit Salzsäure

---

zuweisen ist, so tritt nach einiger Zeit diese Reaction wieder ein, wenn man das Wasser, gut verschlossen, einige Zeit hindurch sich selbst überlässt. Ich habe zu diesem Behufe Literflaschen vollständig mit dem Wasser gefüllt, mit Glasstöpseln verschlossen und unter Quecksilber umgestülpt. Nach 8 Wochen erfolgte durch Zusatz von Silber- und Bleisalzen deutliche Bräunung.

Ohne Zweifel ist dieses Wiederauftreten von Schwefelwasserstoff bedingt durch eine Wechselwirkung der im Wasser enthaltenen organischen Substanz und des schwefelsauren Kali, und wohl auch der durch die Oxydation der ersteren entstandenen Kohlensäure, und sehr wahrscheinlich wird ein grosser Theil des Schwefelwasserstoffs im Wasser unserer Quelle selbst sich auf diese Weise erzeugen.

Man kann wohl mit Bestimmtheit annehmen, dass diese Eigenschaft des Wassers ziemlich sichere Garantien bietet für seine längere Haltbarkeit in Steinflaschen, und ich bin gegenwärtig noch mit Versuchen beschäftigt, deren Zweck ist, die quantitative Zunahme von Schwefelwasserstoff vielleicht bestimmen zu können, in Mengen des Wassers, welche mehrere Monate hindurch und länger wie oben angegeben behandelt wurden.

Digitized by Google

befeuchtet, hierauf mit kochendem Wasser behandelt, filtrirt, gewaschen, geglüht. In zwei Versuchen wurden erhalten: 0,0110 Kieselerde.

6) *Bestimmung des Eisens.*

Die von der Kieselerde abfiltrirte Flüssigkeit wurde, bei sorgfältigem Abschluss der Luft mit Ammoniak gefällt und nach einiger Zeit der geringe entstandene Niederschlag, rasch filtrirt, nach dem Waschen noch feucht in Salzsäure gelöst und (durch Zink mit den nöthigen Vorsichtsmaassregeln) auf Oxydul gebracht, hierauf mit Chamäleonlösung bestimmt und vorläufig auf Oxyd berechnet. Es wurde gefunden: 0,008 Grm. Eisenoxyd für 1000 C.C. Wasser.

Ich habe indessen diese Menge bei der Zusammenstellung auf kohlensaures Eisenoxydul berechnet, obgleich die Reaction mit Gallus- und Gerbsäure ein negatives Resultat gab. Aber die geringe Menge des Eisenoxyduls, welche überhaupt anwesend, mag die Reaction wohl unzuverlässig gemacht haben, und ferner kann im vollkommen klaren Wasser das Eisen wohl kaum in einer anderen Form vorhanden sein.

7—8) *Gesammtbestimmung der Kalkerde und der Magnesia.*

Die vom Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit kleesaurem Ammoniak gefällt, erwärmt, abfiltrirt etc., und der nach dem Glühen erhaltene Niederschlag des kohlensauren Kalks auf reine Kalkerde berechnet.

Aus dem eingeengten und mit Salzsäure versetzten Filtrate von kleesaurem Kalke wurde die Magnesia durch Ammoniak und phosphorsaures Natron gefällt.

Es wurde erhalten:

I. Kalkerde	0,5375
II. „	0,5399
Kalkerde im Mittel:	0,5387

Magnesia wurde erhalten:

I. Magnesia	0,0432
II. „	0,0440
Magnesia im Mittel:	0,0436

Digitized by Google

9—10) *Bestimmung des Kali und Natron.*

Es wurden 2000 Grm. des Wassers zur Trockne, jedoch nicht zur beginnenden Bräunung verdampft, mit Wasser ausgekocht, filtrirt und der Rückstand sorgfältig ausgewaschen, das Filtrat mit Salzsäure und Ammoniak versetzt und in einer Platinschale zur Trockne verdampft, geglüht, und hierauf, unter Zusatz von etwas Quecksilberoxyd, mit Wasser digerirt, eingedampft, wieder schwach geglüht, hierauf mit kochendem Wasser ausgezogen und die Magnesia abfiltrirt.

Da kleesaures Ammoniak noch eine schwache Trübung gab, eingedampft und nochmals geglüht und gewogen.

Chlorkalium und Chlornatrium: 0,445.

Es wurde hierauf in wenig Wasser gelöst, mit Platinchlorid auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht, mit Weingeist behandelt, filtrirt, gewogen:

Kaliumplatinchlorid: 0,670 = Chlorkalium: 0,2048.

Chlorkalium und Chlornatrium	0,4450
Chlorkalium	0,2048
Rest: Chlornatrium	0,2402

Chlorkalium: 0,2048 = Kali: 0,1294

Chlornatrium: 0,2402 = Natron: 0,1277

für 1000 Grm. Wasser: Kali: 0,0647

Natron: 0,0638.

Die im Vorstehenden direct bestimmten festen, nicht flüchtigen Bestandtheile des Mineralwassers von Rothenburg ergaben mithin:

Chlor	0,0175
Schwefelsäure	0,8381
Kieselerde	0,0110
Kalkerde	0,5387
Magnesia	0,0436
Eisenoxyd	0,0080
Kali	0,0647
Natron	0,0638
	1,5854
Gebundene Kohlensäure	0,0669
	1,6523

Beim Verdampfen von 500 Grm. und nachherigem Erhitzen bis zu 150° C., bis kein Gewichtsverlust mehr stattfand, wurde erhalten Rückstand:

Digitized by Google

I. 0,819
II. 0,827

Fester Rückstand im Mittel für 1000 Grm. 1,646.

Die Uebereinstimmung dieser Zahl mit der oben angegebenen Summe der festen Bestandtheile stimmt so gut als es nur immer erwartet werden kann*).

Da im Wasser stets, nach sechsmonatlicher Füllung wenigstens, noch freie Kohlensäure nachgewiesen werden konnte, das Wasser frisch aus den Krügen entleert, keinerlei Absatz oder Trübung zeigte, und die freie Kohlensäure, trotz des starken Schwefelwasserstoffgehaltes, dennoch auch durch den Geschmack wahrgenommen werden konnte, und da sich ferner bei längerem Kochen des Wassers ein Niederschlag bildete, so war anzunehmen, dass ein Theil der Kalkerde und der Magnesia, als durch freie Kohlensäure aufgelöst, sich im Wasser befinden würden.

Da die Gesammtmenge der Kohlensäure bereits bestimmt (oben 2) so blieb noch übrig die Mengen der Kalkerde und Magnesia festzustellen, welche durch Kohlensäure in Lösung gehalten wurden, um so die Menge der gebundenen und freien Kohlensäure finden zu können.

Bestimmung der durch Kohlensäure aufgelösten Kalkerde und Magnesia.

500 Grm. Wasser wurden in einem Kolben zwei und eine halbe Stunde lang gekocht, und durch eine passende Vorrichtung das verdampfte Wasser stets wieder ersetzt. Der entstandene Niederschlag nach dem Erkalten abfiltrirt und untersucht.

Er enthielt Spuren (zweifelhafte) von Kieselerde, etwas Eisen, Kalkerde und Magnesia. Kalkerde, gefällt durch Ammoniak und kleesaures Ammoniak aus salzsaurer Lö-

---

*) Der Ueberschuss, der sich hier ergiebt gegen die Summe der weiter unten als gepaart angegebenen Bestandtheile des Wassers, wird geebnet durch die Berechnung eines Theiles der Magnesia auf Magnesium, durch die gleiche des Eisenoxyds auf Oxydul und durch den dort angegebenen Ueberschuss an Schwefelsäure.

Digitized by Google

sung und berechnet aus dem durch Glühen erhaltenen kohlensauren Kalk, wurde erhalten:

I. Kalkerde 0,0360
II. „ 0,0370

Mittel: 0,0365, und für 1000 Grm. Wasser Kalkerde: 0,0730.

In zwei vollständig stimmenden Versuchen wurde aus dem Filtrate vom kleesauren Kalk durch Berechnung der durch Fällung mit phosphorsaurem Natron erhaltenen pyrophosphorsauren Magnesia, 0,0026 Magnesia erhalten, für 1000 Grm. Wasser, Magnesia: 0,0052.

Berechnung der Analyse.

Ich habe bei der Berechnung folgendes Verfahren eingeschlagen:

Die Mengen der Kalkerde und Magnesia, in dem durch Kochen entstandenen Niederschlage gefunden, wurden als einfache Carbonate berechnet und als im Wasser durch Kohlensäure aufgelöst, angenommen.

Die überschüssige Kohlensäure wurde als freie und halbgebundene aufgeführt, nachdem der kleine für das Eisen nöthige Theil von derselben abgerechnet worden war.

Das gefundene Chlor wurde als Chlormagnesium berechnet.

Die restirende Kalkerde und Magnesia wurden als schwefelsaure Erden berechnet.

Kali und Natron wurden ebenfalls als an Schwefelsäure gebunden berechnet.

a) *Kohlensaure Kalkerde.*

Als Gesammtgehalt der Kalkerde wurde gefunden nach 7—8: 0,5387.

Im durch Kochen erhaltenen Niederschlage wurde gefunden Kalkerde 0,0730
Diese bedürfen Kohlensäure 0,0570
Kohlensaure Kalkerde 0,1300

Digitized by Google

b) *Kohlensaure Magnesia.*

Magnesia im Ganzen wurde nach 7—8 gefunden 0,0436.

Im durch Kochen erhaltenen Niederschlag wurde gefunden Magnesia 0,0052

Diese bedürfen Kohlensäure	0,0056
Kohlensaure Magnesia	0,0108

c) *Chlormagnesium.*

Chlor wurde gefunden nach 3	0,0175
Diese bedürfen Magnesium	0,0059
Chlormagnesium	0,0234
(0,0059 Magnesium gleich Magnesia	0,0097)
Magnesia für Kohlensäure (b)	0,0052
Magnesia für Chlor (c)	0,0097
	0,0149
Gesammtmenge der Magnesia	0,0436
	0,0149
Rest der Magnesia	0,0287

d) *Schwefelsaure Magnesia.*

Der Rest der Magnesia	0,0287
bedarf Schwefelsäure	0,0564
Schwefelsaure Magnesia	0,0851

e) *Schwefelsaure Kalkerde.*

Schwefelsäure im Ganzen gefunden nach 4:	0,7865
Kalkerde im Ganzen nach 7—8	0,5387
Kalkerde für Kohlensäure (a)	0,0730
Rest Kalkerde	0,4657
Diese bedürfen Schwefelsäure	0,6347
Schwefelsaure Kalkerde	1,1004

f) *Schwefelsaures Kali.*

Nach 9—10 wurde Kali erhalten	0,0647
Diese bedürfen Schwefelsäure	0,0549
Schwefelsaures Kali	0,1196

Digitized by Google

g) *Schwefelsaures Natron.*

Nach 9—10 wurde Natron erhalten	0,0638
Diese bedürfen Schwefelsäure	0,0819
Schwefelsaures Natron	0,1457

h) *Kohlensaures Eisenoxydul.*

Eisenoxyd wurde nach 6 gefunden	0,0080
entsprechend Eisenoxydul	0,0071
Diese bedürfen Kohlensäure	0,0043
Kohlensaures Eisenoxydul	0,0114

i) *Kieselerde.*

Kieselerde wurde nach 5 erhalten	0,0110

k) *Kohlensäure.*

Durch die oben bei 2 angegebenen Versuche wurde für das Wasser in den Steinflaschen gefunden Kohlensäure	0,2177
Gebundene Kohlensäure ist vorhanden an Kalkerde	0,0576
an Magnesia	0,0050
an Eisenoxydul	0,0043
Summe	0,0669
Totalmenge der Kohlensäure	0,2177
Kohlensäure, gebunden	0,0669
Rest, freie und halbgebundene Kohlensäure	0,1508

l) *Schwefelsäure.*

Schwefelsäure als Totalmenge wurde nach 4 gefunden	0,8381
Gebunden an Kalkerde	0,6347
Gebunden an Magnesia	0,0564
Gebunden an Kali	0,0549
Gebunden an Natron	0,0819
Summe	0,8279

Wodurch sich ein Ueberschuss in der direct gefundenen Menge der Schwefelsäure ergiebt von 0,0102, welcher

indessen wohl als ein unerheblicher Beobachtungsfehler kaum in Betracht gezogen werden darf.

Das Schwefelwasser von Rothenburg enthielt mithin:

a) *In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile in* 1000 *Grm.*:

Kohlensaure Kalkerde	0,1300
Kohlensaure Magnesia	0,0108
Schwefelsaure Kalkerde	1,1004
Schwefelsaure Magnesia	0,0851
Chlormagnesium	0,0234
Schwefelsaures Kali	0,1196
Schwefelsaures Natron	0,1457
Kohlensaures Eisenoxydul	0,0114
Kieselerde	0,0110
Summe der nicht flüchtigen Bestandtheile	1,6374
Freie und halbgebundene Kohlensäure	0,1508
Schwefelwasserstoff	0,0181
Summe aller Bestandtheile	1,8063

b) *In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:*

Lithion	nur spectralanalytisch nachweisbar.
Ammonium	geringe Spur.
Thonerde	geringe Spur.
Phosphorsäure	sehr geringe Spur.
Salpetersäure	kaum Spur.
Organische Substanz	deutlich nachweisbar.

Auf Volumina berechnet ergiebt sich:

a) *Freie und halbgebundene Kohlensäure:*

I. In 1000 C.C. Wasser a. d. Quelle i. Mai 1864: 61,53 C.C.
II. In 1000 „ „ in Steinflaschen versend. 1863: 80,63 „

b) *Schwefelwasserstoff.*

I. In 1000 C.C. Wasser an der Quelle im Mai 1864: 8,19 C.C.

II. In 1000 C.C. Wasser in Steinflaschen versendet 1863: 9,58 „

Digitized by Google

XXIV.

Ueber die Beryllerde

giebt C. A. Joy (Sill. Amer. Journ. [2] Vol. XXXVI, Nr. 106 p. 83) eine Mittheilung, aus der wir zwei Abschnitte, nämlich diejenigen über die *Methoden für die Zersetzung des Beryll* und über die *Trennung der Beryllerde von der Thonerde* hervorheben.

Da sich der Verf. behufs des Studiums der Beryllerdesalze eine Quantität Beryllerde darzustellen hatte, so benutzte er diesen Anlass, um die verschiedenen für Zersetzung des Beryll angegebenen Methoden einer Prüfung zu unterwerfen.

1) *Zersetzung des Beryll durch Chlorgas.* Fein pulverisirter Beryll wurde innig mit Lampen-Schwarz und Leinöl gemischt und die Mischung in einer Porcellanröhre geglüht, während gleichzeitig bei Rothgluth ein Chlorstrom darüber geleitet wurde. Die flüchtigeren Chloride des Siliciums und Eisens wurden dadurch in eine Vorlage getrieben, und am äussersten Ende der Röhre wurden die Chloride des Berylliums und Aluminiums gesammelt. Der Beryll wurde vollständig aufgeschlossen. Ein Versuch, die Verschiedenheit des Verflüchtigungspunktes der Chloride des Eisens, Siliciums, Aluminiums und Berylliums zu ihrer Trennung zu benutzen gelang nicht.

2) *Zersetzung durch Fluorwasserstoffsäure.* Diese wohlbekannte Methode glückte vollständig, wenn der Beryll fein pulverisirt war. Die Beryllerde wurde von der Thonerde durch kohlensaures Ammoniak getrennt.

3) *Zersetzung durch Flussspath.* Diese Methode ist von Scheffer angegeben (dieses Journal Bd. LXXVII, p. 79). 7 Th. Beryll, 13 Th. Flussspath und 18 Th. concentrirter Schwefelsäure wurden 2 Stunden lang unter beständigem Umrühren in einem Bleigefässe mässig erwärmt, dann in einen eisernen Kessel gethan und hinreichend erhitzt, um das Fluorkieselgas und die überschüssige Schwefelsäure zu vertreiben. Die Zersetzung des Minerals ist vollständig, nur

Digitized by Google

die Anwesenheit einer so grossen Menge von schwefelsaurer Kalkerde und die Schwierigkeit, die überschüssige Schwefelsäure zu vertreiben, ist misslich.

4) *Zersetzung durch Fluorkalium.* Ein Theil Beryll wurde mit 3 Th. Fluorkalium geschmolzen und mit Schwefelsäure digerirt.

Was die *Bequemlichkeit* dieser Methode anbetrifft, so ist sie nach des Verf. Ausspruch allen anderen vorzuziehen. Die Masse schmilzt leicht, das Fluorkieselgas entweicht vollständig bei gelinder Hitze, und der Kalialaun krystallisirt leicht, indem er alle Thonerde mit sich nimmt, wodurch also gleichzeitig die Zersetzung des Silicats und die Trennung der Beryllerde von der Thonerde bewirkt wird.

5) *Zersetzung durch Fluorammonium.* 1 Th. Beryll wurden innig mit 9 Th. Fluorammonium gemengt und in einem geräumigen Platintiegel bei schwacher Rothgluth geschmolzen. Die Masse wurde mit überschüssiger Schwefelsäure übergossen und zur Trockne verdampft, wobei, um die Bildung von unlöslichem Fluoraluminium zu vermeiden, die Hitze nicht zu hoch gesteigert wurde. Die Methode giebt sehr gute Resultate.

6) *Zersetzung durch Ferrocyankalium.* Corbelli's Methode (Rep. pat. inv., Oct. 1858, 300) Aluminium aus seinen Verbindungen darzustellen, wurde auf den Beryll angewandt. 50 Th. Beryll und 30 Th. Schwefelsäure wurden zwei Stunden lang digerirt und die Hitze auf 500° C. gesteigert. Nach dem Erkalten wurden 100 Th. trocknes Ferrocyankalium und 70 Th. Chlornatrium zugefügt und die Masse der stärksten Hitze eines Anthracitfeuers ausgesetzt. Das Resultat war ein Klümpchen von Eisen, aber nicht von Beryllium. Der Beryll war nur wenig angegriffen. Ein Versuch mit einem Thonerdesalz lieferte auch Eisen, aber kein Aluminium.

7) *Zersetzung durch Schmelzen mit Flussspath.* 108 Th. Beryll und 160 Th. Flussspath schmolzen sehr leicht, aber man musste sorgfältig Acht geben, dass die Masse nicht durch den Eisentiegel schmolz.

Die grosse Quantität Kalkerde ist bei der Trennung der Basen unangenehm.

8) *Zersetzung durch Aetzkalk.* Zwei Theile Beryll und ein Theil Aetzkalk wurden in einem hessischen Tiegel geschmolzen. Die Masse schmolz leicht, man hatte aber, wie vorher, darauf zu achten, dass dieselbe nicht durch den Tiegel schmolz. Diese Methode (Debray, Ann. Chim. Phys. [3] XLIV, 5) ist schnell, erfordert nur eine geringe Hitze und wohlfeiles Material, und würde sehr vortheilhaft sein, wenn geeignete Schmelztiegel beschafft werden könnten. Der Verf. modificirte die Methode etwas in folgender Weise: ein Theil Kalkerde, zwei Theile Beryll und 3½ Th. Gyps wurden zusammengeschmolzen.

Dadurch wurde der Beryll leicht aufgeschlossen, indem er eine schöne Glasmasse bildete, auch *schmolz die Masse nicht* durch den Tiegel; indessen war auch hier die grosse Menge Kalk bei der nachherigen Trennung der Stoffe misslich.

9) *Zersetzung durch Bleiglätte.* 100 Th. Beryll wurden innig mit 300 Th. Bleiglätte in einem Eisentiegel gemengt und allmählich zum Schmelzen erhitzt. Die Masse wurde hierauf mit einem Eisenspatel umgerührt und auf eine Marmorplatte gegossen. Die kalte Schlacke hatte eine schmutziggelbe Farbe und war weich und leicht zu pulverisiren.

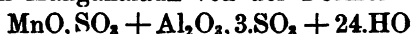
Sie wurde ganz fein gepulvert, mit Wasser befeuchtet, mit überschüssiger Salpetersäure digerirt und zur Trockniss verdampft. Die Kieselsäure wurde abgeschieden und das Filtrat stehen gelassen, bis salpetersaures Bleioxyd auskrystallisirte. Das überschüssige Blei wurde durch Schwefelsäure entfernt und alsdann die erforderliche Quantität schwefelsaures Ammoniak zugefügt, um mit der schwefelsauren Thonerde einen Alaun zu bilden.

Diese Methode gab ausgezeichnete Resultate. Der Betrag an Beryllerde kam indessen nicht demjenigen ganz gleich, der durch Schmelzen des Minerals mit kohlensaurem Kali erhalten wurde.

10) *Zersetzung durch Mangansuperoxyd.* 2 Th. fein pulverisirter Beryll wurden innig mit 3 Th. Mangansuperoxyd gemischt und 2 Stunden lang der höchsten Hitze eines Anthracitfeuers ausgesetzt. Die Masse schmolz vollständig und lieferte ein dunkles Glas, welches dem Obsidian glich

Digitized by Google

und hart und schwer pulverisirbar war. Es wurde mit concentrirter Schwefelsäure digerirt und die Kieselsäure wie gewöhnlich abgeschieden. Der Beryll war völlig zersetzt worden. Des Verfs. Absicht war es, zu prüfen, ob Manganhyperoxyd in dieser Weise Silicate aufschliessen würde und ferner, ob ein Manganalaun von der Formel



$$MnO, SO_3 + Al_2O_3, 3.SO_3 + 24.HO$$

gebildet werden könnte. Es wurde indessen kein derartiger Alaun erhalten, übereinstimmend mit den früheren Versuchen nach dieser Richtung.

11) *Zersetzung durch kohlensaures Natron-Kali.* Schmilzt man den Beryll mit einer Mischung von 2 Th. kohlensaurem Natron und 3 Th. kohlensaurem Kali, so wird das Mineral leicht zersetzt, und wenn die Erden durch kohlensaures Ammon oder Chlorammonium getrennt werden, so ist die Methode sehr bequem. Sie hat indessen keinen Vorzug vor der folgenden Methode.

12) *Zersetzung durch kohlensaures Kali.* Ein Theil fein pulverisirter Beryll und 2 Th. kohlensaures Kali schmelzen sehr leicht in einem Platintiegel. Man wird aus dem folgenden Abschnitt über Trennung der Beryllerde von der Thonerde sehen, dass diese Methode allen anderen vorzuziehen ist.

Methoden zur Trennung der Beryllerde von der Thonerde

1) *Durch Chlorammonium.* Die Oxyde des Eisen, Aluminium und Beryllium wurden durch Ammoniak präcipitirt und der Niederschlag mit einer concentrirten Lösung von Chlorammonium unter beständiger Ersetzung des verdunsteten Wassers digerirt. Das in dem Ammoniaksalz unlösliche Eisenoxyd und die Thonerde wurde auf dem Filtrum gesammelt und aus dem Filtrat die Beryllerde durch Schwefelammonium präcipitirt.

Diese von Berzelius vorgeschlagene Methode (H. Rose, Handb. d. Analyt. Chemie, II, 61) wurde von Weeren (dies. Journ. LXII, 301) für die beste gehalten.

Des Verf's. Beobachtungen bestätigen die Genauigkeit der Methode, wenn alle Vorsichtsmassregeln beobachtet werden, jedoch gereicht die Länge der zur Digestion des

Digitized by Google

Gemenges der Basen erforderlichen Zeit und die wegen der richtigen Concentration nöthige Sorgfalt der Methode vor andern nicht zum Vortheil.

2) *Durch kohlensaures Ammoniak.* Das nach Abscheidung der Kieselsäure erhaltene Filtrat wurde unter beständigem Umrühren in eine warme, concentrirte Lösung überschüssigen kohlensauren Ammoniaks tropfenweise fliessen gelassen, wodurch Thonerde gefällt wurde und die Beryllerde in Lösung blieb. Die Lösung wurde einige Tage in einer zugekorkten Flasche stehen gelassen und gelegentlich gut durchgeschüttelt. Nach Trennung der Thonerde durch Filtration wurde die Beryllerde durch Abdestilliren des kohlensauren Ammoniaks und Sammlung auf einem Filter gewonnen. Das kohlensaure Ammoniak wurde so für künftige Operationen wieder gewonnen. Ein wichtiger Vorwurf dieser Methode liegt in der Thatsache, dass eine ziemliche Quantität Thonerde bei Gegenwart von Beryllerde immer mit aufgelöst wird, obgleich sie *allein* nicht durch kohlensaures Ammoniak angegriffen wird.

Der Verf. unternahm eine Reihe von Versuchen, um zu zu ermitteln, welcher Concentrationsgrad des kohlensauren Ammoniaks und wie viel Zeit am günstigsten für Lösung der Beryllerde wäre.

Ein Gramm reine Beryllerde wurde, unter gleichen Bedingungen in Bezug auf Temperatur und Concentration, 3, 7, 11 und 16 Tage mit kohlensaurem Ammoniak behandelt. Nach 10 Tagen wurde durch kohlensaure Ammoniaklösung von 1,080 spec. Gew. und bei 15° C. das Maximum an Beryllerde gelöst. Wird die Lösung länger als 10 Tage gehalten, so beginnt sich ein Niederschlag von kohlensaurer Beryllerde zu bilden, und man findet am Ende von 16 Tagen 15 p.C. Substanz weniger in Lösung als ursprünglich. Es erschien räthlich, die Beryllerde nach Ablauf einer Woche zu trennen. Der Verf. fand, dass es vortheilhaft ist, die beiden Erden von Haus aus durch kohlensaures Ammoniak zu fällen, weil die Beryllerde alsdann löslicher ist, als wenn sie zuerst durch Ammoniak gefällt und dann mit dem Carbonat digerirt wird. Kohlensaures Kali und kohlensaures Natron lösen den Niederschlag auch, aber schwieriger.

Digitized by Google

3) *Durch kaustisches Kali.* Diese Methode ist zuerst von Gmelin (Pogg. Ann. XCII, 97) vorgeschlagen worden. Die Lösung der Beryllerde und Thonerde in Salzsäure wird mit einer kalten Lösung von kaustischem Kali versetzt, bis der Niederschlag verschwindet. Das Ganze wird hierauf stark mit Wasser verdünnt und ¼ Stunde in einer Platinschale gekocht. Die Beryllerde wird gefällt und muss sorgfältig mit heissem Wasser gewaschen werden, um sie von allen Spuren von Kali zu befreien.

Indem der Verf. die in dieser Weise dargestellte Beryllerde nochmals in Salzsäure löste und mit Ammoniak wieder fällte, erhielt er ein sehr reines Product, jedoch fand er, dass bei Anwendung der Gmelin'schen Methode immer etwas Beryllerde verloren geht, indem ein Theil davon mit der Thonerde in Lösung blieb und wenn Eisen gegenwärtig war, fand er, dass sogar beträchtliche Mengen durch das Kali in Lösung gehalten wurden, trotzdem jede Vorsicht getroffen war.

4) *Durch schweflige Säure.* Diese Methode von Berthier, welche sich auf die Schwerlöslichkeit der basisch schwefligsauren Thonerde gründet, glückte dem Verf. nicht, indem variable Mengen von schwefligsaurer Beryllerde immer mit dem Thonerdesalz niederfielen. Die Substitution von schwefligsaurem Ammoniak für die schweflige Säure gab ein gleiches Resultat. Des Verf's. Beobachtungen stimmen mit den Erfahrungen Weeren's a. a. O. und Böttinger's (Ann. Chem. Pharm. LI, 397) überein.

5) *Durch kohlensauren Baryt.* — Nach H. Rose fällt kohlensaurer Baryt *nicht* die Beryllerde aus kalten Lösungen, während Thonerde unter den nämlichen Umständen dadurch gefällt wird. Der Verf. fand indessen in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen Weeren's, dass sowohl Thonerde als auch Beryllerde dadurch gefällt werden.

6) *Durch unterschwefligsaures Natron.* — Chancel's Methode zur Trennung der Thonerde und des Eisens (Compt. rend. t. XLVI, 987 und dies. Journ. LXXIV, 471) versuchte der Verf. auf die Trennung der Beryllerde und

Digitized by Google

Thonerde anzuwenden. Gewogene Mengen von Thonerde und Beryllerde wurden in Salzsäure gelöst, durch kohlensaures Natron fast neutralisirt, sehr verdünnt und zu der kalten Flüssigkeit ein geringer Ueberschuss von unterschwefligsaurem Natron gefügt; das Ganze wurde gekocht, bis Dämpfe von schwefliger Säure nicht mehr beobachtet wurden. Die Beryllerde wurde mit der Thonerde gefällt, und ist diese Methode zu Trennung der beiden Erden daher unbrauchbar.

7) *Durch Zersetzung der salpetersauren Salze der Thonerde und Beryllerde.* — Wenn salpetersaure Thonerde einige Zeit bei 200 und 250° C. erhitzt wird, so wird nach Deville (Ann. Chim. Phys., [3], XXXVIII, 9) alle Salpetersäure ausgetrieben, und es bleibt als Rückstand körnige Thonerde, unlöslich in Wasser. Auf diese Weise kann Thonerde von BaO, SrO, CaO, KO, NaO und MgO getrennt werden.

Der Verf. fand, dass sich salpetersaure Beryllerde ganz wie das Thonerdesalz verhält, wesshalb die Deville'sche Methode zur Trennung der Thonerde und Beryllerde ungeeignet ist.

8) *Durch essigsaures Natron.* — Das Verhalten der Beryllerde (in ihren Salzen) gegen eine kochende Lösung von essigsaurem Natron ist gleich dem der Thonerde, wesshalb diese Methode zur Trennung dieser beiden Basen von einander nicht zu gebrauchen ist.

9) *Durch Schmelzen mit kaustischem Kali.* Weeren (Pogg. Ann. XCII, 106) giebt an, dass, wenn Beryllerde mit kaustischem Kali geschmolzen wird, Wasser nichts davon auflöst, während Thonerde löslich wird, wenn sie auf gleiche Weise behandelt wird. Diese Angabe schien dem Verf. eine Methode zur Trennung der beiden Erden zu enthalten. Ein Versuch liess jedoch erkennen, dass auch Beryllerde in Wasser löslich war, wenn sie zuvor mit kaustischem Kali geschmolzen wurde.

10) *Durch ameisensaures Ammoniak.* — Ameisensaures Ammon fällt Eisen, Thonerde und Beryllerde und keiner von diesen Stoffen ist im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich. Diese Methode war also nicht brauchbar.

11) *Durch Zersetzung der Sulfate.* Schwefelsaure Beryll-

Digitized by Google

erde verhält sich beim Glühen bis zur Rothgluth ganz wie schwefelsaure Thonerde: es bleiben die reinen Oxyde zurück. Diese Methode war also ebenfalls zum vorliegenden Zweck nicht brauchbar.

12) *Durch die Bildung des Kalialaun.* Ein Theil fein pulverisirter Beryll wurde innig mit 2 Th. kohlensaurem Kali gemengt und in einem geräumigen Platintiegel bei gewöhnlicher Rothgluth geschmolzen. Nach dem Erkalten wurde die Masse mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und so lange umgerührt, bis sie durch und durch gelatinös war. Die überschüssige Schwefelsäure wurde hierauf vertrieben und die Kieselsäure wie gewöhnlich bestimmt. Das nach Abscheidung der Kieselsäure erhaltene Filtrat wurde eingeengt und 24 Stunden — bisweilen auch länger — stehen gelassen, bis sich Alaunkrystalle gebildet hatten. Diese wurden gewaschen und die Flüssigkeit nochmals bis zu einer zweiten Krystallisation von Alaun eingeengt. Das nunmehr resultirende Filtrat wurde concentrirt, in eine heisse gesättigte Lösung von kohlensaurem Ammoniak gegossen und das Ganze mehrere Tage unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Das Unlösliche wurde alsdann auf einem Filtrum gesammelt, nochmals mit kohlensaurem Ammon und darauf mit kaustischem Kali digerirt. Das in kaustischem Kali Unlösliche war das Eisenoxyd. Als das Filtrat dieses Eisenoxyds auf Thonerde untersucht wurde, zeigte es sich, dass es davon nur Spuren enthielt, und mithin alle Thonerde als Alaun abgeschieden war. Die Beryllerde und Thonerde wurden als Oxyd gewogen. Diese Methode gab die besten Resultate.

Als mittlere Zusammensetzung des Berylls von Acworth, New-Hampshire, den der Verf. nach dieser Methode analysirte, wurde gefunden

Kieselsäure	68,84
Beryllerde	13,40
Thonerde	16,47
Eisenoxyd	1,70
	100,41

Eine zweite Mittheilung des Verf. wird Untersuchungen über Beryllerdesalze enthalten.

Digitized by Google

XXV.

Ein Doppelsalz von salpetersaurem Silber mit Chlorsilber.

Von

Gustav Reichert in Berlin.

Ein Doppelsalz von obengenannter Zusammensetzung hat schon Risse (Ann. d. Chemie u. Pharm. CXI, p. 39 daraus dies. Journ. Bd. LXXVII, p. 507) bei Gelegenheit der Darstellung von Verbindungen des salpetersauren Silberoxyds mit den Haloidverbindungeu des Silbers durch Auflösung von Chlorsilber in kochender concentrirter salpetersaurer Silberlösung erhalten und analysirt, wodurch er zu der unwahrscheinlichen Formel $18.AgNO_6 + AgCl$ gelangte, in welcher sich der grosse Gehalt von $AgNO_6$ wohl durch die blos anhaftende Lösung von salpetersaurem Silberoxyd erklärt, da die Krystalle nur durch Auspressen von der Mutterlauge gereinigt worden waren.

Beim Auflösen von circa ½ Pf. Silber in Salpetersäure, welches pulverförmig bei der Glasversilberung erhalten und mit Chlorwasserstoffsäure ausgewaschen worden war, schieden sich beim ruhigen Stehen der ziemlich concentrirten Lösung am Boden des Gefässes kleine, aber deutlich erkennbare Prismen, welche ich früher schon öfter unter gleichen Umständen beobachtet hatte, in so grosser Menge ab, dass ich an eine Analyse derselben denken konnte.

Werden diese Krystalle mit Wasser übergossen, so trüben sie sich und nach einiger Zeit bestehen sie aus reinem Chlorsilber; dieselbe Veränderung bewirkt auch käuflicher absoluter Alkohol, jedoch sehr viel langsamer, während eine Mischung von gleichen Theilen Alkohol und Aether sie ganz unverändert lässt. Dieses Lösungsmittels bediente ich mich nun, um die erhaltene Krystallmasse von dem adhärirenden salpetersauren Silberoxyd zu befreien, indem ich sie so lange damit auswusch, als noch merkliche Mengen von letzterem ausgezogen wurden. Die so gereinigte Ver-

Digitized by Google

bindung, welche farblos und glänzend ist, am Lichte sich nur langsam dunkel färbt, bei 160° schmilzt, wird durch Wasser in sich auflösendes salpetersaures Siberoxyd und zurückbleibendes Chlorsilber zerlegt und lässt sich als ein Doppelsalz der genannten Silbersalze ansehen.

Da sich der zu analysirenden Krystallmasse einige deutlich sichtbare Sandkörnchen, aus dem pulverförmigen unreinen Silber stammend, beigemengt fanden, so löste ich dieselbe erst in Ammoniak auf, filtrirte vom Sande ab, setzte $\ddot{N}$ zu, wodurch Chlorsilber wieder gefällt wurde, filtrirte wieder und fällte aus dem Filtrat das Silber mit Chlorwasserstoffsäure, während die dem letzteren entsprechende Menge Salpetersäure aus dem Verlust berechnet wurde. Krystallwasser enthält die Verbindung nicht, da beim Trocknen der Substanz bei 120° kein Gewichtsverlust bemerkt wurde.

0,695 Grm. Substanz lieferten 0,045 Grm. Sand, demnach bleiben 0,650 Grm. reine Substanz übrig; darin wurden gefunden 1) 0,299 AgCl und 2) 0,297 AgCl, entsprechend 0,2401 $\dot{A}g$, daher hat die neue Verbindung die Formel $\dot{A}g\ddot{N} + AgCl$.

		Berechnet.
1 AgCl	45,97	45,76
1 $\dot{A}g$	36,94	37,00
1 $\ddot{N}$	17,09	—
	100,00	

XXVI.

Die Trennung des Kupfers vom Nickel,

führt P. de Wilde (Chem. News, Vol. VII, Nr. 165 Jan. 31, 1863 p. 49) z. B. bei der Analyse der Legirung beider Metalle, wie solche in mehreren Münzen (Belgien, Schweiz u. a.) Anwendung findet, in folgender Weise aus:

Ungefähr 2 Grm. der Legirung werden in Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure gelöst, die überschüssige

Digitized by Google

Säure wird abgedampft und die beiden Chloride in ungefähr 50 Grm. Wasser gelöst. Zur Lösung wird reines Cremor tartari gefügt und zwar das Doppelte vom Gewicht der Legirung. Hierauf wird das Ganze schwach erwärmt, um die Lösung zu begünstigen und nach und nach soviel einer alkoholischen Kalilösung zugesetzt, bis der zuerst entstehende Niederschlag wieder gelöst wird. Die so erhaltene blaue Flüssigkeit wird nach dem Erkalten mit einer Lösung von reiner Glucose oder intervertirtem Zucker behandelt und ein oder zwei Minuten gekocht. Das präcipitirte Kupferoxydul wird gewaschen, getrocknet und geglüht. Das Kupferoxydul wird in Nitrat verwandelt, worin das Kupfer nach Pelouze's volumetrischer Methode bestimmt wird, oder das Nitrat wird durch Glühen in Oxyd verwandelt.

Das Filtrat, welches das Nickel enthält, wird zur Trockne verdampft, der Rückstand eingeäschert und darauf gewaschen, um das kohlensaure Kali zu entfernen, und da die Einäscherung wegen der Gegenwart dieses Salzes niemals beim ersten Male vollständig sein kann, muss sie wiederholt werden. Das hauptsächlich aus Nickeloxyd bestehende Residuum wird in Königswasser gelöst, woraus Nickeloxydhydrat durch Kali gefällt wird. Der voluminöse Niederschlag wird nur unvollständig gewaschen, dann getrocknet und schwach geglüht, hierauf lässt sich das Oxyd durch Waschen mit warmem Wasser leicht von der letzten Spur des Alkalis befreien. Das so erhaltene Oxyd wird in einem Platintiegel in einer Wasserstoffatmosphäre reducirt und das metallische Nickel gewogen.

Bei der Operation mit 2 Grm. einer Legirung von Kupfer und Nickel, welche cca. 75 p.C. Kupfer und 25 p.C. Nickel nebst einer Spur Silicium enthielt, fand der Verf., dass das Kupfer bei der Fällung 2 Milligrm. Nickel mit sich nahm, während das Nickel kaum eine bestimmbare Spur von Kupfer enthielt. Die genauere Zusammensetzung obiger Legirung aus der Münze von Brüssel, nach obiger Methode ermittelt, war:

Digitized by Google

Legirung Nr. 1.

	I.	II.	III.
Kupfer	74,40	74,32	74,38
Nickel	25,55	25,58	25,57
	99,95	99,90	99,95

Legirung Nr. II.

	I.	II.
Kupfer	74,33	74,30
Nickel	25,60	25,61
	99,93	99,91

Beide Legirungen waren frei von Eisen und Zink, enthielten aber Spuren von Silicium.

Das normale von der Belgischen Münze adoptirte Mischungsverhältniss der beiden Metalle ist 75 p.C. Kupfer, 25 p.C. Nickel.

XXVII.

Ueber Meteoreisen aus dem Dakota Indianer Territorium U. S.

theilt C. T. Jackson (Sill. Am. Journ. [2] Vol. XXXVI, Nr. 107 p. 259) Folgendes mit: Im Juni 1863 wurde ihm eine Metallmasse übermittelt, welche aus dem Dakota Territorium stammte und dort von einem Block der nämlichen Masse gebrochen war, dessen Gewicht man auf 100 Pfund taxirte. Dieser Blook wurde dort auf freier Erdoberfläche 90 Meilen von irgend einer Strasse oder Wohnung entfernt gefunden. Die Masse, welche der Verf. zur Untersuchung erhielt, wog 10 Pfund und 10 Unzen und war 6 Zoll lang, 5 Zoll breit und 2 Zoll dick. Die Metallmasse war sehr weich und liess sich leicht sägen und feilen. Die Schnittfläche ist sehr glänzend. Es wurde keine erdige Substanz in der Masse gefunden.

Die qualitative Analyse ergab die Anwesenheit von Nickel, Phosphor, Zinn, Kobalt und Chrom.

Digitized by Google

Die specifische Dichte, mit Sorgfalt bestimmt, wurde zu 7,952 gefunden. Die Härte war gleich der des weichsten Schmiedeeisens; nur an einer äusseren Stelle war die Masse so hart, wie gehärtetes Eisen. Kohlenstoff wurde nicht gefunden.

Die nach bekannnten Methoden ausgeführte quantitative Analyse ergab in zwei Proben:

	I.	II.
Metallisches Eisen	91,735	91,735
Metallisches Nickel	6,532	7,080
Zinn	0,063	0,063
Phosphor	0,010	0,010
	98,340	98,888

Die übrigen Bestandtheile wurden quantitativ nicht bestimmt.

XXVIII.

Zur Kenntniss des gerbsauren Rosanilins

theilt E. Kopp (Chem. News, Vol. VII, Nr. 162, 10. Januar 1863 und Repertoire de Chimie) Folgendes mit: Unter den Rosanilinsalzen ist das gerbsaure eines der in Wasser am wenigsten löslichen. Man stellt das Salz dar, indem man eine Lösung von reinem Tannin oder frisch präparirte Galläpfellösung zu der wässrigen Lösung eines neutralen oder nur schwach sauren Rosanilinsalzes fügt.

Die physikalischen Eigenschaften des gerbsauren Rosanilin variiren, je nachdem das Salz durch schwache oder concentrirte, kalte oder heisse Lösungen gefällt wird.

Fällt man eine heisse und hinlänglich concentrirte Lösung eines Rosanilinsalzes durch eine concentrirte Tanninlösung, so erhält man das gerbsaure Rosanilin in Form einer zähen, gummiartigen Masse von sehr dunkelrothbraunem Ton. Wenn man die Temperatur hinreichend steigert, so kann der Niederschlag ganz geschmolzen werden, in welchem Falle die Mutterlauge leicht decantirt werden kann, jedoch besitzt sie alsdann im Allgemeinen eine intensiv rothe

Digitized by Google

Farbe, besonders wenn ein Ueberschuss von Tannin beim Fällen angewandt wurde. Es sollte darnach scheinen, als ob das Tannin mit dem Rosanilin saure Salze zu bilden vermag und dass diese Verbindungen löslicher sind, als das einfach gerbsaure Salz.

Wendet man bei der Präcipitation kalte und verdünnte Lösungen an und vermeidet man jeden erheblichen Ueberschuss des Fällungsmittels, so erhält man entweder einen lockeren oder pulverförmigen Niederschlag von prächtiger carminrother Farbe, welche den Vergleich mit dem Cochenilleroth in jeder Beziehung aushält. Man wäscht den Niederschlag und trocknet ihn bei gelinder Wärme; die Mutterlauge ist oft ganz farblos.

Gerbsaures Rosanilin wird beim Erwärmen dunkler und nimmt einen violetten Ton an; bei höherer Temperatur wird es braun und zersetzt sich darauf. In Alkohol, Holzgeist und Essigsäure löst es sich mit ausserordentlich tief carminrother Farbe. Energische Säuren verwandeln den rothen Farbenton unter Lösung der Substanz in Orangegelb; durch Zusatz von Wasser wird die rothe Färbung — doch etwas ins Violette spielend — wieder hergestellt.

Unter dem Einfluss energischer, kaustischer Alkalien wird das Salz zersetzt und verliert seine Farbe. Die essigsaure Lösung des Salzes kann direct zum Bedrucken von Geweben benutzt werden.

Eine der merkwürdigsten Reactionen findet zwischen rohem käuflichen Holzgeist und dem gerbsauren Rosanilin unter dem Einfluss einer geringen Quantität einer Mineralsäure (Salz-, Salpeter-, Schwefelsäure) Statt. Bringt man das gerbsaure Salz mit dem drei- bis vierfachen seines Gewichts an Holzgeist zusammen, so entsteht eine dicke Flüssigkeit vom tiefsten Carminroth; fügt man hierauf successive $\frac{1}{20}$ bis $\frac{1}{10}$ (vom Volumen des Holzgeistes) Salzsäure oder Salpetersäure hinzu oder besser Alkohol, welcher kalt mit Chlorwasserstoffgas gesättigt ist, so wird die Lösung nicht schwarz, wie diess mit rohem Holzgeist der Fall ist, den man mit Chlorwasserstoffgas gesättigt hat, — sondern der rothe Ton wird successive immer mehr blau und geht zuletzt in ein fast reines Blau über. Die Umwandlung kann zu einer

Digitized by Google

gegebenen Zeit sistirt werden, und man kann willkührlich ein Violett darstellen, welches sich mehr oder weniger dem rothen oder dem blauen Farbenton nähert. Da diese so dargestellten Anilinfarben fast unlöslich in Wasser sind, so kann man die überschüssige Säure leicht entfernen.

Um Seide oder Wolle violett oder blau zu färben, löst man diese Farben in Alkohol oder Holzgeist und verdünnt die Lösung mit lauem Wasser. Zwar wird ein Theil des Farbstoffes in diesem Bad präcipitirt, jedoch in so fein vertheiltem Zustande, dass er sich leicht mit der Faser verbindet.

Zur Druckerei ist die Lösung der violetten und blauen Farben in Essigsäure zu empfehlen.

XXIX.

Ueber die in den Weinen enthaltenen Aetherarten und einige Veränderungen derselben.

Rücksichtlich dieses noch sehr dunkeln Gegenstandes hat auf Grund seiner früheren Versuche (d. Journ. LXXXVIII, 7; LXXXIX, 344), Berthelot schon einige Andeutungen gemacht, aber ohne der Lösung der Frage sich nur einigermassen zu nähern. Jetzt giebt er noch weitere Resultate, die einen Schritt mehr thun. (Compt. rend. t. LVII, 287).

Wenn man Wein mit seinem gleichen Volum Aether schüttelt, so nimmt dieser nur eine höchst geringe Menge Säure auf. Daraus schliesst der Verf., dass ausser der Essigsäure keine Säuren mit 4 Aeq. Sauerstoff (fette Säuren) vorhanden sind. Diess müsste man auch an dem Geruch wahrnehmen, aber ausser gewissen spanischen Weinen besitzt keiner den charakteristischen Bocksgeruch jener Säure.

Die mehrbasigen Säuren, wie Wein- und Bernsteinsäure erzeugen mit sehr verdünntem Alkohol (10 Th. Alkohol und

Digitized by Google

90 Th. Wasser) hauptsächlich die entsprechenden Aethersäuren und nur sehr wenig neutralen Aether. Um den Gehalt eines Weins an neutralen Aetherarten zu ermitteln, sättigt der Verf. ein gewisses Maass (etwa 500 C.C.) mit kohlensaurem Kali bis zu schwach alkalischer Reaction, schüttelt mit dem halben Volum reinem Aether und erhitzt die filtrirte ätherische Lösung mit 10 C.C. einer titrirten Barytlösung in zugeschmolzenen Röhren auf 100° hinreichend lange Zeit. Schliesslich wird der Inhalt der Röhren zurücktitrirt. Aus den Verlust des Titers könnte man den Gehalt an neutralen Aethern folglich auch an Alkohol darin erschliessen, wenn letztere die einzigen anwesenden Substanzen wären, welche den Baryt sättigen. Jedenfalls zeigt die gesättigte Menge des Baryts die äusserste Grenze an, unter welcher der Alkoholgehalt der Aether sich befindet.

In dem Wein von Fornichon (Beaujolais) 1860 betrug der in den neutralen Aethern enthaltene Alkohol weniger als $\frac{1}{30000}$ vom Gewicht des Weins und $\frac{1}{3000}$ vom Gesammtgehalt des Alkohols.

Im Wein vom Pomard (1858) mit sehr entwickeltem Bouquet betrug der in den Aethern enthaltene Alkohol $\frac{1}{15000}$, in dem Médoc (1858) ebensoviel und im St. Emilion (1857) $\frac{1}{12000}$ vom Gewicht des Weins.

Man sieht welche Kleinigkeit, durch die Analyse kaum nachweisbar, auf unsern Geruch und Geschmack schon sehr merklich einwirkt.

Die Aethersäuren wirken am wenigsten oder gar nicht auf den Geruch, dagegen mögen sie sich dem Geschmack bemerklich machen und ihrer allmählichen Bildung ist der Verf. geneigt, das Gemisch von mannigfach wechselndem Geschmack und von ungleicher Dauer bei den neuen Weinen zuzuschreiben.

Der Einfluss der zusammengesetzten Aetherarten auf das Bouquet der Weine scheint innerhalb sehr enger Grenzen zu liegen und man kann aus ihm nicht erklären, woher die bedeutenden und plötzlichen Veränderungen im Geschmack eines erhitzten oder mit grosser Oberfläche der Luft Preis gegebenen Weines rühren. Denn diese beiden

Digitized by Google

Bedingungen können doch die relative Menge der Aetherarten nicht so schnell ändern.

Was dem Wein den weinigen Geschmack ertheilt, ist ganz anderer Art, und man kann diese Substanzen dem Wein durch kalte Digestion mit gewöhnlichem Aether entziehen. Verdampft man die ätherische Lösung unter völligem Abschluss der Luft in sehr niederer Temperatur, so erhält man ein Extract — weniger als $\frac{1}{1000}$ vom Gewicht des Weins, — in welchem sich das Bouquet und der weinige Geschmack concentrirt vorfinden. Der Rückstand des mit Aether extrahirten Weins hat nach dem Vertreiben des gelösten Aethers vermittelst eines Gasstroms einen sauren, alkoholischen unangenehmen Geschmack. Das ätherische Extract ist eben so veränderlich wie das Bouquet im Wein, bis 35—40° erwärmt schmeckt es wie gekocht, und wenn während der Verdunstung die Luft nicht völlig abgeschlossen war, roch es wie vergossener Wein. Dieses Extract besitzt gleichzeitig den allgemeinen weinigen und den specifisch eigenthümlichen Geruch desjenigen Weins, aus dem es gewonnen ist.

In verschiedenen Weinen Burgunds und Bordeaux bestand dieses Extract aus ein wenig Aethylalkohol, einem in Wasser unlöslichen ätherischen Oel (vielleicht Oenanthäther), einer Kleinigkeit einer Säure und zwei Substanzen, von welchen die eine durch ihre leichte Veränderlichkeit an Luft und in Wärme besonders wichtig ist für die Erklärung des Bouquets der Weine. Diese Substanz reducirt in der Kälte ammoniakalische Silbersalzlösung, fällt weinsaure Kali-Kupferoxydlösung und bräunt sich mit Kalilauge; sie ist nur mit Aetherdämpfen ein wenig flüchtig, löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol und wird aus der wässrigen Lösung durch Aether, nicht aber durch Schwefelwasserstoff, ausgezogen. An der Luft verändert sie sich sehr bald, in der Wärme augenblicklich. Sie ist durchaus vom Aldehyd verschieden, mag aber ein Aldehyd eines mehratomigen Alkohols sein.

Der letzte zu erwähnende Bestandtheil jenes Extracts ist wenig flüchtig, reducirt ammoniakalische Silberlösung

Digitized by Google

nicht und erinnert in seinem Geruch noch entfernt an den Wein. Vielleicht ist er ein Umwandlungsproduct der vorerwähnten Substanz.

XXX.

Neue Untersuchungen über die Fermente und Gährungserscheinungen.

Die Resultate, welche J. Lemaire aus seinen Versuchen über Fermente und Gährungen gewonnen, stehen mit denen Pasteur's (s. dies. Journ. LXXXV, 465) nicht in Einklang und bei der Wichtigkeit dieses noch so dunklen Gebietes geben wir dieselben mit den Worten des Verf. wieder (Compt. rend. LVII, 625).

Ich sättigte an kräftigen Vibrionen reiche Flüssigkeiten mit reiner Kohlensäure und schmolz die sie enthaltenden Röhren zu. Nach Verlauf von 48 Stunden war der grösste Theil dieser Thiere unbeweglich und am sechsten Tage waren alle todt. Vier verschiedene Röhren lieferten dasselbe Ergebniss. Pasteur behauptet: die Bacteriums absorbiren Sauerstoff und die Vibrionen leben von Kohlensäure. Nach den vorerwähnten Versuchen kann ich diess nicht zugeben, und da überdiess für mehrere Zoologen, wie für mich, *Bacterium termo* und *Vibrio lincola* dasselbe Thier in einer verschiedenen Entwickelungsstufe sind, wie konnte man da glauben, dass das Thier, welches des Morgens Bacterium und einige Stunden später Vibrio ist, unter so verschiedenen Bedingungen lebe?

Ich überreiche der Academie zugeschmolzene Röhren von denen die einen Fleisch, die anderen Getreidemehl oder Hollunderblätter in Wasser, und jede eine gewisse Menge Luft enthalten. In einem anderen Rohr befindet sich blos Fleisch mit Luft. Diese Stoffe haben in einem Speicher (Wochen lang) eine Temperatur von 40° erfahren und sehen noch eben so aus wie am ersten Tage. Daraus und aus anderen gleichen Versuchen schliesse ich, dass die Fäulniss

Digitized by Google

bei Gegenwart von Sauerstoff beginnt, dass dieses Gas den Bacteriums, Vibrionen und Spirillum, die man darin findet, eine Zeit lang zu leben gestattet, wenn aber der Sauerstoff verbraucht ist, sterben sie und die Fäulniss steht still.

Nach Pasteur ist der Brand (*gangrène*) keine Fäulniss. Mir scheint aber der berühmte Chemiker trocknen Brand, welcher in der Auftrocknung der Gewebe aus Mangel an Ernährung besteht, mit dem feuchten Brand zu verwechseln, welcher alle Symptome der Fäulniss an sich trägt. Ich kann mich nicht dazu verstehen, für jede Art von Gährung ein besonderes Ferment anzunehmen; die chemischen Erscheinungen dieser Umwandlungen sind complicirt: statuirt man ein besonderes Ferment für den Weingeist, die Essigsäure etc., so würde man folgerichtig für jeden Körper eins annehmen müssen.

Um das Gegentheil zu beweisen, könnte ich viele Versuche anführen, in denen Bacteriums, Vibrionen, Spirillum und Monaden Zuckerwasser in Weingeist und hernach in Essigsäure umgewandelt haben. Dieselben Thierchen änderten ein mit 1—2 p.C. Alkohol vermischtes destillirtes Wasser in Essig um.

Bei der Gährung von Getreide-Mehl beobachtete ich innerhalb 14 Tagen Bacterium, Vibrionen, Spirillum, Amibes, Monaden und Paramecien, nachher Mikrophyten. Anders gestaltete sich die Sache, wenn eine Abkochung von Mehl gährte, wegen der reichlichen Menge gelösten Amylums und der beträchtlich sich bildenden Säuren.

Ich unterscheide an der fauligen Gährung zwei Perioden: die *stinkende* und die *Reinigungs*-Epoche. In ersterer beobachtete ich 30 Arten Mikrozoarien, Dujardin macht dabei 50 Arten Infusorien namhaft. Die Reinigungs-Epoche macht sich, wenn man am Licht experimentirt, an der Entstehung grüner Materie bemerklich. Dann verschwinden die Infusorien, welche die faulige Periode einleiteten, allmählich und werden durch Euglänen, Vorticellen und Protococcus ersetzt. Wahrscheinlich findet die Reinigung ihre Erklärung in der Wirkung des Sauerstoffs, der die grüne Materie erzeugt; in anderen Fällen, wo die letztere sich nicht bildet, bin ich über die Art, wie die Reinigung vor

Digitized by Google

sich geht, noch nicht im Klaren. Unter dem Einfluss der grünen Materie kann stinkendes, schwarzes Wasser klar und trinkbar werden.

Ich habe den Einfluss studirt, den die umgebenden Medien auf die Entwickelung der Fermente ausüben. Die Zoologen haben schon den Einfluss der wechselnden Zustände der Atmosphäre auf die Entwickelung der Infusorien angedeutet. Meine Versuche beweisen, dass der atmosphärische Staub den Infusorien als Nahrung dient. Er allein gestattet in manchen Fällen diesen kleinen Wesen ihre Entwickelung und Vermehrung.

Ich habe mich überzeugt, dass in neutralen thierischen und pflanzlichen Substanzen die Mikrozoarien die Zersetzung beginnen; werden die Flüssigkeiten sauer, dann treten die Mikrophyten auf und die Thierchen werden unbeweglich. In den Melonen z. B., wo Zucker und stickstoffhaltige Körper neben wenig sauren vorkommen, sieht man gleichzeitig Thierchen und Mucedineen entstehen. In den entschieden sauren Substanzen beginnen die Mikrophyten die Zersetzung, und wenn die Säuren bis zur Unschädlichkeit zersetzt sind, dann erscheinen erst die Mikrozoarien und mit ihnen andere chemische Phänomene. Das Auftreten pflanzlicher und thierischer Vegetation scheint mir der chemischen Zusammensetzung der Körper untergeordnet.

Der Einfluss der Säuren auf die Reihenfolge des Auftretens der Fermente ist so gross, dass man durch schwachen Säurezusatz zu neutralen Pflanzenstoffen oder thierischen Materien Mikrophyten an Stelle der Mikrozoarien hervorrufen und das Umgekehrte durch starke Verdünnung saurer Lösungen erreichen kann. Als Säuren benutzte ich Essig-, Citronen-, Milch-, Aepfel- und Weinsäure, von denen ich durch den Versuch feststellte, dass sie in sehr geringer Menge die Thierchen tödten. Diese vergiftende Wirkung war die Ursache jener bemerkenswerthen Ergebnisse der Versuche.

Der Theorie Pasteur's über die Essigbildung im Wein kann ich nicht beistimmen. Ich glaube, dass unabhängig vom Ferment auch directe Oxydation Platz greift. Im Widerspruch mit Pasteur behaupte ich, dass *Myco-*

Digitized by Google

derma vini den Weingeist in Essig umwandelt. Verfolgt man die Essiggährung im Traubenmost von Anfang an durch den Wein hindurch bis in den Essig und dessen Zersetzung, so beobachtet man, dass diese Umwandlungen in Gegenwart desselben Mycoderma vor sich gehen. Unabhängig von diesen chemischen Verbindungen bilden sich andere und später unterstützen Thierchen die Mycodermen in der Umwandlung jener Stoffe. Die Mycodermen entwickeln sich reichlich wegen der natürlichen Säure des Traubensaftes, nicht um eine solche zu erzeugen.

Besondere Aufmerksamkeit verdient der Einfluss, den die Säuren auf die Entwickelung des Pflanzengewebes ausüben, weil sich daraus manches Dunkle erklären lässt. Auf die saure Beschaffenheit des Schweisses, des Blutes des Seidenwurms und des Speichels lässt sich die Entwickelung der Mikrophyten in gewissen unangenehmen Hautleiden, in der Muscardine und des *Oidium albicans* in der Soor- oder Schwämmchenkrankheit (*muguet* der Franzosen) zurückführen. Der Gerbstoff, die Chinarinde und vegetabilische Säuren sind Antiseptica, weil sie auf die Mikrozoarien als Gift wirken. Aus demselben Grund wirkt Hopfen conservirend auf das Bier. Im Allgemeinen scheint es, als ob man stinkende oder nicht stinkende Fäulniss in Zersetzung begriffener Materien bei derselben Temperatur der Bildung von Substanzen zuschreiben könne, welche für die Mikrozoarien Gifte sind.

XXXI.

Notizen.

1) Ueber das Orcin.

V. de Luynes (Compt. rend. t. LVII, p. 161) hat nach der von ihm schon früher beschriebenen Methode (s. dies. Journ. XC, 58), nämlich durch Erhitzen von Erythrinsäure mit Kalk unter Druck bei 150° grössere Mengen Orcin dargestellt und dasselbe näher untersucht. Es kostet nach

diesem Verfahren das Orcin fast nicht mehr als die angewendete Flechte, und es lässt sich desshalb erwarten, dass dasselbe Eingang in der Technik finden wird.

Die meisten Chemiker betrachten das Orcin als eine neutrale Substanz. Laurent und Gerhardt bemerken, dass es nach seiner Formel $C_{14}H_8O_4$ isomer mit dem Saligenin sein und sich vielleicht durch einige Metamorphosen der Salicylreihe anschliessen könne. Rosing macht darauf aufmerksam, dass es sich nach seinen Reactionen und nach der Art seiner Bildung mehr der Pyrogallussäure nähert und Berthelot endlich sagt, dasselbe müsse unter die zweiatomigen Alkohole, oder zu einer speciellen Gruppe von Körpern gerechnet werden, die er mit dem allgemeinen Namen Phenole bezeichnet, wozu auch die Pyrogallussäure gehört, und von welcher die Phenylsäure das charakteristische Glied sein würde.

Nach den Versuchen des Verf. schliesst sich das Orcin aber weder der Salicylreihe an, noch zeigt es die charakteristischen Reactionen der Alkohole. Bei einem vergleichenden Studium desselben mit den Eigenschaften der Phenylsäure und der Pyrogallussäure erhielt der Verf. folgende Resultate.

Das Orcin, neutral gegen Reagenspapier, muss in gewissen Fällen als eine Säure betrachtet werden, denn beim Eintragen von getrocknetem kohlensauren Natron in schmelzendes Orcin entweicht Kohlensäure. Eine wässrige Lösung von Orcin fällt aus Lösung von kieselsaurem Natron die Kieselsäure, man kann den Versuch auch auf folgende interessante Weise abändern. Man hängt einen Orcinkrystall in kochende Lösung von kieselsaurem Natron. Das Orcin scheint sich dabei nicht zu lösen, wenn man aber den Krystall prüft, so findet man, dass das Orcin verschwunden und durch gallertartige Kieselsäure ersetzt ist.

Diese saure Eigenschaft des Orcins stimmt mit älteren Beobachtungen überein, so hat z. B. Dumas eine Bleiverbindung desselben dargestellt und analysirt.

Das Orcin fällt die Lösungen gewisser organischer Basen. Giesst man eine concentrirte wässrige Lösung von

Orcin in eine concentrirte schwach angesäuerte Lösung von schwefelsaurem Chinin, so trübt sich die Flüssigkeit und nach einigen Augenblicken erscheint am Boden des Gefässes eine ölige Substanz, die nach dem Waschen mit etwas Wasser beim Aussetzen an trockner Luft fest wird und Orcin und Chinin enthält.

Schwefelsaures Cinchonin wirkt ebenso auf Orcin.

Pyrogallussäure giebt unter denselben Umständen mit Chininsulfat einen gelben krystallinischen Niederschlag.

Chlor wandelt das Orcin, wie man nach Schunck und Stenhouse weiss, in ein chlorirtes Product um; es entsteht aber gleichzeitig eine harzige Substanz, welche die Reinigung des Chlorproducts so erschwert, dass die Zusammensetzung desselben nicht bestimmt werden konnte. Dem Verf. ist es gelungen, durch Behandlung des Orcins mit chlorsaurem Kali und Salzsäure ein reines Product zu erhalten. Er fand dafür die Formel $C_{14}H_5Cl_3O_4$, es ist also dreifach gechlortes Orcin, ähnlich dem von Laurent und Gerhardt entdeckten dreifach gebromten Orcin.

Die Phenylsäure giebt unter denselben Bedingungen dreifach gechlorte Phenylsäure.

Giesst man Salpetersäuremonohydrat auf Orcin, so entzündet sich dasselbe, trägt man aber Orcin allmählich in abgekühlte rauchende Salpetersäure ein, so löst es sich ohne Entwickelung salpetriger Dämpfe, und Wasser fällt aus der Lösung eine rothe in Alkalien lösliche Substanz.

Bei genauerem Studium des Verhaltens von Salpetersäure verschiedener Concentration zu Orcin erhielt der Verf. interessante farbige Producte. Dieselben sind bis jetzt immer dargestellt worden durch gleichzeitige Wirkung von Luft und Ammoniak entweder auf die Flechten selbst oder auf die darin enthaltenen Farbstoffe.

Wenn man z. B. das Orcin bei gewöhnlicher Temperatur unter einer Glocke den Dämpfen von gewöhnlicher Salpetersäure oder besser solcher von 40° aussetzt, so bräunt sich allmählich die Oberfläche desselben und nach einigen Tagen erscheinen die Krystalle in ihrer ganzen Masse roth. Das Orcin ist alsdann in eine Masse umgewandelt, die sich durch ihre Eigenschaften vom Orceïn unterscheidet.

Dieselbe ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether, färbt ohne Beizen Wolle und Seide roth, wird durch Ammoniak vorübergehend, durch fixe Alkalien bleibend violett; Säuren machen ihre violette Lösung hellroth.

Kochsalz fällt diese Substanz aus ihrer wässrigen Lösung, nach dem Wegwaschen des Salzes löst sich dieselbe wieder in Wasser auf.

Der Verf. ist mit näherer Untersuchung dieser Substanz, namentlich mit Vergleichung derselben mit den Farbstoffen der Orseille und des Lakmus beschäftigt.

---

2) Ueber die Schädlichkeit einer Inhalation von Nitroglycerin

theilt John M. Merrick (Sill. Amer. Journ. [2.] Vol. XXXVI. No. 107. p. 212) Folgendes mit: Bei der Verdunstung einer ätherischen Lösung von Nitroglycerin auf einem Wasserbade kippte die Schale, in der sich die Lösung befand, durch irgend ein Versehen um, wodurch ein grosser Theil ihres Inhaltes das heisse Kupfergefäss (welches als Wasserbad diente) bespülte und augenblicklich einen dichten Dampf von Aether und Nitroglycerin erzeugte. Obgleich der Verf. unmittelbar am Wasserbade stand und ein grosses Volumen des gemischten Dampfes eingeathmet haben musste, so fühlte er *augenblicklich* keine Beschwerden; in weniger als 15 Minuten jedoch stellte sich ein Kopfschmerz ein, der anfangs zwar schwach, nach etwa 1½ Stunden aber fast unerträglich wurde. Dazu gesellte sich eine bedeutende Schwäche und Erschöpfung, äusserste Empfindlichkeit gegen das Licht und ein starkes Gefühl allgemeiner Angst und Unruhe. Der Verf. verschaffte sich schliesslich Erleichterung durch Inhalation einer grossen Quantität Aether; der daraus resultirenden Unempfindlichkeit folgte ein unterbrochener und unruhiger Schlaf, der bis zum folgenden Tage dauerte und Schwäche, Erschöpfung und einen kleinen Kopfschmerz zurückliess. Diese unbehaglichen Symptome verschwanden erst nach 3 oder 4 Tagen. Das Bewusstsein verlor der Verf. keinen Augenblick.

Digitized by Google

In Mr. Fields Fall, der in Viole Braithwaites Retrospect of Practical Medecine, part. XXXVII, p. 294 beschrieben ist, erzeugten zwei Tropfen einer Lösung, welche nur einen Tropfen Nitroglycerin auf 99 Tropfen rectificirten Weingeistes enthielt, Bewusstlosigkeit und andere sehr bedenkliche Symptome narkotischer Vergiftung.

Die Wirkungen des Nitroglycerins auf verschiedene Individuen sind sehr verschieden und geradezu widersprechend. Während zwei Tropfen der angegebenen Lösung in dem eben erwähnten Falle Bewusstlosigkeit erzeugte, genoss eine andere Person zweihundert Tropfen einer ähnlichen Lösung, ohne andere Nachtheile zu spüren, als ein schwach dumpfes Gefühl im Kopfe. Die Wirkung des reinen Nitroglycerin erscheint dem Verf. nicht so schädlich auf den Organismus, wie die der alkoholischen Lösung.

Folgendes Experiment, das der Verf. an sich vornahm, scheint noch erwähnenswerth. Nach einer vollen Mahlzeit nahm er einen Tropfen einer Lösung, welche $2\frac{1}{2}$ Tropfen reines Nitroglycerin auf $97\frac{1}{2}$ Tropfen Alkohol enthielt, auf Zucker zu sich. Während sein Puls für gewöhnlich 79 beträgt, betrug er zwei Minuten nach dem Genuss des Narcoticums 94 mit starkem Kopfschmerz, nach 5 Minuten betrug der Puls 100, wobei der Kopfschmerz des Hinterkopfes sich in einen des Vorderkopfes verwandelte, nach 10 Minuten betrug der Puls nur noch 88 und nach 14 Minuten war er wieder normal 79, obgleich auch nach weiteren 15 Minuten der Kopfschmerz nicht ganz verschwunden war.

---

3) Zersetzung der Harnsäure durch Brom und Wirkung der Hitze auf Alloxan.

Die Harnsäure giebt nach Hardy (Compt. rend. t. LVIII, p. 911) bei Behandlung mit Brom kein Substitutionsproduct, auch nicht unter Druck. Bei 180° in zugeschmolzenen Röhren wird sie davon zum Theil zerstört und entwickelt Bromwasserstoff. Bei Gegenwart von Wasser verschwinden die reagirenden Substanzen ohne Rückstand und Gasentwickelung. Giesst man überschüssiges Brom

Digitized by Google

auf ein Gemenge von Harnsäure und Wasser, so erhält man nach wenig Augenblicken eine klare durch das überschüssige Brom gelbgefärbte Flüssigkeit, die Temperatur des Gemenges steigt, wesshalb man abkühlen muss, das Wasser zersetzt sich, der Wasserstoff tritt an das Brom und der Sauerstoff oxydirt die Harnsäure zu Alloxan und Harnstoff:



$$C_{10}H_4N_4O_6 + 2.Br + 2.H_2O_2 = C_8H_2N_2O_8 + C_2H_4N_2O_2 + 2.BrH.$$

Alloxan. Harnstoff.

Complicirtere Producte erhält man, wenn die Temperatur während der Reaction steigen kann. Dann entsteht ein Gemenge von Alloxan, Harnstoff, Parabansäure, Kleesäure und bromwasserstoffsaurem Ammoniak.

Chlor und Jod gaben ganz ähnliche Resultate.

Das Alloxan in einem trocknen Luftstrome auf 150° erhitzt verliert 2 Aeq. Wasser und wird wasserfreies Alloxan $C_8H_2N_2O_8$. Erhitzt man es aber auf 260°, wobei es sich zu erweichen beginnt, so verliert es zwar auch 2 Aeq. Wasser und hat die Zusammensetzung des wasserfreien Alloxans, es giebt aber gefärbte Lösungen. Mit Basen behandelt bindet das so modificirte Alloxan 2 Aeq. Wasser und es entsteht eine Säure von der Zusammensetzung der Alloxansäure; sie unterscheidet sich aber von dieser dadurch, dass sie gefärbte Salze giebt.

Der Verf. nennt sie *Isoalloxansäure*. Er vermochte nicht, sie rein darzustellen. Die folgenden Salze wurden analysirt.

Modificirtes Alloxan	$C_8H_2N_2O_8$,	roth.
Isoalloxansäure	$C_8H_4N_2O_{10}$,	?
Isoalloxans. Ammoniak	$C_8H_2(NH_4)_2N_2O_{10}$;	rother Niederschlag.
Saures isoalloxansaures Silberoxyd	$C_8H_3(Ag)N_2O_{10}$,	rother Niederschlag.
Isoalloxansaures Ammoniak-Silberoxyd	$C_8H_2(NH_4Ag)N_2O_{10}$,	blauer Niederschlag.

Die isoalloxansauren Salze des Kali, Natron, Baryt, Strontian, Kalk, Blei und Quecksilber sind ebenfalls gefärbte Niederschläge.

Digitized by Google

Das Studium dieser Verbindungen giebt die Erklärung der charakteristischen Harnsäureaction. Wird dieselbe mit Salpetersäure zur Trockne verdampft, so erhält man eine Rothfärbung, die durch Ammoniak verstärkt wird. Man hat diese bisher durch Bildung von Murexid erklärt. Die vorstehenden Untersuchungen zeigen aber, dass die Reaction zunächst und vorzüglich vom rothen modificirten wasserfreien Alloxan abhängt, das nach dem Ammoniakzusatz isoalloxansaures Ammoniak bildet (welches aber oben als rother *Niederschlag* bezeichnet ist. D. Red.)

---

4) Wirkung des Ammoniaks auf Kupfer bei Gegenwart von Luft. Einwirkung von Cyan auf Aldehyd.

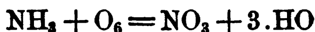
Bei Durchsicht der von Péan de St.-Gilles hinterlassenen Notizen über mit Berthelot gemeinschaftlich angestellte Versuche fand dieser (Compt. rend. t. LVI, p. 1170) nachfolgende Angaben über die in der Ueberschrift angeführten Einwirkungen.

1) In einer grossen Anzahl chemischer Reactionen vertheilt sich die active Substanz auf 2 andere Körper, die sich gleichzeitig damit verbinden, oft tritt auch der Fall ein, dass sich die Substanz zu gleicher Zeit mit 2 Körpern verbindet, die sonst keine Verwandtschaft zu ihr zeigen. Berthelot und Péan hatten sich damit beschäftigt, das Gesetz aufzufinden, nach welchem diese Erscheinungen vor sich gehen, ob z. B. eine constante oder veränderliche regelmässige Beziehung zwischen den Aequivalenten der zwei gleichzeitig wirkenden Körper stattfindet. Es ist diess ein sehr wichtiges chemisches Problem, welches noch gründlicher Untersuchung bedarf.

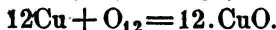
Gewisse von beiden Verf. in dieser Richtung begonnene Versuche über die Menge des Sauerstoffs, welche bei Einwirkung von Ammoniak und Luft auf Kupfer vom Ammoniak sowohl als vom Kupfer aufgenommen werden, führten zu den Resultaten, dass die Menge des vom Kupfer gebun-

Digitized by Google

denen Sauerstoffs genau doppelt so gross ist, wie die vom Ammoniak gebundene:

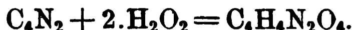


$$NH_3 + O_6 = NO_3 + 3.HO$$



$$12Cu + O_{12} = 12.CuO.$$

2) Nach Liebig giebt bekanntlich eine wässrige Lösung von Cyan mit Aldehyd durch einfaches Zusammentreten von Wasser mit den Elementen von Cyan Oxamid:

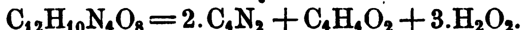


$$C_4N_2 + 2.H_2O_2 = C_4H_4N_2O_4.$$

Als Berthelot und Péan diese Versuche in der Weise wiederholten, dass sie Cyan durch rohes Aldehyd (erhalten durch directe Condensation der flüchtigsten bei Einwirkung von Alkohol auf saures chromsaures Kali entstehenden Producte) einwirken liessen, bildete sich bald ein reichlicher, weisser pulvriger dem Oxamid ganz ähnlicher Niederschlag, der aber bei der Analyse folgende Zahlen gab:

		Die Formel $C_{12}H_{10}N_4O_8$ erfordert:
Kohlenstoff	36,3	35,7
Wasserstoff	5,1	5,0
Stickstoff	26,4	27,7
Sauerstoff	32,2	31,6

Diese Formel repräsentirt die Elemente des Cyans verbunden mit denen des Aldehyds und Wassers:



$$C_{12}H_{10}N_4O_8 = 2.C_4N_2 + C_4H_4O_2 + 3.H_2O_2.$$

Dieser Körper ist wahrscheinlich eine Verbindung von Aldehyd mit Oxamid:



$$C_4H_4O_2 + 2.C_4H_4N_2O_4 - H_2O_2$$

ähnlich den Verbindungen, welche das Aldehyd mit den Alkoholen (Acetal etc.) oder mit den Säuren bildet:



$$C_4H_4O_2 + 2.C_4H_6O_2 - H_2O_2 \text{ oder}$$



$$C_4H_4O_2 + 2.C_4H_4O_4 - H_2O_2.$$

Digitized by Google

XXXII.

Ueber einige Glieder der Sodalithgruppe, insbesondere Ittnerit nnd Skolopsit.

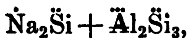
Von

Rammelsberg.

(A. d. Ber. d. Berl. Acad.)

Die Sodalithgruppe umfasst eine Anzahl von isomorphen Mineralien nämlich Sodalith, Hauyn, Nosean und Lasurstein. Ihre Form und Spaltbarkeit ist übereinstimmend die des Granatoëders, was sie in hohem Grade auszeichnet. Nicht weniger interessant ist ihr chemisches Verhalten. Gleich dem Nephelin und einigen anderen Silicaten lösen sie sich unter Umständen in Säuren vollständig auf, aber die Auflösung verwandelt sich beim Stehen durch Erhitzen oder Abdampfen in eine vollkommene Gallerte. Es sind sämmtlich Doppelsilicate von Thonerde und Natron, und wenn man vom Lasurstein absieht, der bisher niemals im reinem Zustande untersucht wurde, so stimmen fast alle Analysen dieser Mineralien darin überein, dass der Sauerstoff des Natrons, der Thonerde und der Kieselsäure = 1 : 3 : 4 ist, d. h. dass es Singulosilicate sind.

Aber nur im Sodalith selbst treffen wir das reine Thonerde-Natronsilicat



$$\dot{N}a_2\ddot{S}i + \dddot{A}l_2\ddot{S}i_3,$$

an. Im Nosean, besonders aber im Hauyn, ist dasselbe mit der entsprechenden Kalkverbindung



$$\dot{C}a_2\ddot{S}i + \dddot{A}l_2\ddot{S}i_3$$

in isomorpher Mischung.

Allein die Zusammensetzung dieser Mineralien ist complicirter. Denn sie enthalten Chlor oder Schwefelsäure oder beide und zwar in ansehnlicher Menge und als wesentliche Bestandtheile, als Chlornatrium und als schwefelsaures Natron oder schwefelsauren Kalk.

Digitized by Google

Sodalith und Granat sind isomorphe Gruppen im weiteren Sinne des Worts; die Granate sind lediglich Singulosilicate, jedoch frei von Alkalien; es liegt nahe, die Isomorphie des Sodaliths mit den kalkhaltigen Gliedern auch auf den Kalkthongranat, mithin auf alle Granate zu übertragen, und in der Verbindung des Thonerde-Natronsilicats des Sodaliths mit dem regulär krystallisirenden Chlornatrium nichts als eine isomorphe Mischung zu sehen*), was sich dadurch bestätigt, dass der Gehalt an Chlornatrium im grünen vesuvischen Sodalith nur $\frac{1}{3}$ von dem der übrigen Abänderungen ist**). Hieraus folgt aber auch die Isomorphie des Singulo-Doppelsilicats mit den wasserfreien Sulfaten des Natrons und Kalks, welche für sich zweigliedrig krystallisiren.

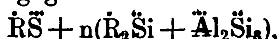
Der *Sodalith* ist



$$2.NaCl + n(\dot{N}a_2\ddot{S}i + \dddot{Al}_2\ddot{S}i_3),$$

worin n gewöhnlich = 3 ist.

Der *Hauyn* hingegen ist



$$\dot{R}\dddot{S} + n(\dot{R}_2\ddot{S}i + \dddot{Al}_2\ddot{S}i_3),$$

und hier ist n = 1, während Kalk und Natron in ihren relativen Mengen variiren, so zwar, dass die Aequivalente beider sich verhalten im Hauyn

von Albano	= 5 : 7	nach Whitney
vom Vesuv	= 4 : 5	nach R.
vom Vulture	= 3 : 7	nach R.
vom Laacher S.	= 4 : 3	nach Varrentrapp.
	= 3 : 7	nach Whitney.

Der *Nosean* endlich ist ganz dieselbe Mischung, vorherrschend jedoch die Natronverbindung



$$2.\dot{N}a\dddot{S} + 3(\dot{N}a_2\ddot{S}i + \dddot{Al}_2\ddot{S}i_3),$$

und enthält nur eine geringe Menge Kalk.

Hauyn und besonders Nosean enthalten aber auch in

---

*) Die verschiedene Spaltbarkeit dieser Verbindungen giebt keinen Grund, an ihrer Isomorphie zu zweifeln, denn diejenigen Krystallflächen, in deren Richtung die Minima der Cohäsion im Innern der Krystalle fallen, sind auch sonst bei anerkannt isomorphen Körpern nicht immer dieselben. Man vgl. Augit.

**) Pogg. Ann. CIX, p. 574.

der Regel etwas Chlor oder mit anderen Worten eine gewisse Menge der Sodalithverbindung in isomorpher Mischung.

Zu diesen Mineralien sind in späterer Zeit der *Ittnerit* und der *Skolopsit* hinzugekommen. Der erstere, von Ittner zuerst beschrieben, wurde schon von Breithaupt für Nosean erklärt, den Skolopsit unterschied v. Kobell. Der Ittnerit ist selten, krystallisirt in Granatoëdern (Fischer), stets aber granatoëdrisch spaltbar gleich dem Sodalith, Hauyn und Nosean. Der Skolopsit ist nur in derben Massen von splittrigem Bruch bekannt. Sonst stimmen sie in ihren äusseren Eigenschaften der Art überein, dass man sie nicht zu unterscheiden vermag.

Auch der Fundort von beiden ist derselbe, nämlich der Kaiserstuhl im Breisgau, und zwar ein dunkelgraugrüner Trachyt von Oberbergen, der in der Nähe an Kalkstein grenzt. Beide bilden Gemenge mit einem grünschwarzen Augit und sind derartig mit feinen Kalkspaththeilchen durchdrungen, dass man auch hier annehmen muss, das Gestein sei nicht mehr frisch, der kohlensaure Kalk namentlich sei das Product einer Zersetzung kalkhaltiger Silicate durch atmosphärische Einflüsse. Nach den Beobachtungen von Fischer finden sich Ittnerit und Skolopsit in demselben Gestein neben einander*), und glaubt derselbe, dass beide durch die Wirkung aufsteigender warmer Mineralquellen auf in Trachyt eingeschlossene Kalksteinparthieen sich gebildet haben.

Somit reducirt sich die Unterscheidung beider Mineralien auf ihre chemische Zusammensetzung. Den Ittnerit untersuchten C. Gmelin und Whitney, den Skolopsit v. Kobell und ich**). Kürzlich theilte mir Hr. Prof. Fischer in Freiburg ausgezeichnete Stücke beider Mineralien mit, und ich habe diese Gelegenheit benutzt, beide von neuem zu untersuchen.

Für diesen Zweck war ihre mechanische Trennung von den Begleitern ganz unmöglich, denn beide sind mit der

*) Berichte der naturf. Ges. zu Freiburg 1862 Nr. 27.

**) Monatsberichte d. Berl. Acad. 1862, p. 245.

Digitized by Google

Augitsubstanz innig durchdrungen, beide brausen mit Säuren, selbst in ausgesuchten hellen durchscheinenden Körnern. Indess gewährt ihre leichte Zersetzbarkeit durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure ein Mittel, sie vom Augit zu trennen. Ich stelle hier die Resultate nach Abzug des aus der gefundenen Kohlensäure berechneten kohlensauren Kalks mit den früheren Analysen zusammen.

Ittnerit.

	1. C. Gmelin.	2. Whitney.	3. R.
Chlor	0,73	1,25	0,62
Schwefelsäure	2,86	4,62	4,01
Kieselsäure	34,02	35,69	37,97
Thonerde *)	29,01	29,14	30,50
Kalk	7,26	5,64	3,42
Magnesia	—	—	0,76
Natron	12,15	12,57	7,89
Kali	1,56	1,20	1,72
Wasser	10,76	(9,83)	12,04
	98,35	100.	98,93

Skolopsit.

	Kobell.	Rammelsberg. früher **)	Rammelsberg. jetzt.
Chlor	0,56	1,36	1,27
Schwefelsäure	4,09	4,39	3,56
Kieselsäure	44,06	34,79	38,60
Thonerde	17,86	21,00	19,29
Eisenoxyd	2,49	2,70	
Kalk	16,34 ***)	15,10	12,21
Magnesia	2,23	2,67	1,80
Natron	12,04	11,95	10,84
Kali	1,30	2,80	2,18
Wasser	—	3,29	(10,25)
	100,97	100,05	100.

Diese Resultate sind wohl hinreichend, um den Ausspruch zu rechtfertigen, dass die als Ittnerit und Skolopsit bezeichneten Substanzen keine bestimmte Zusammensetzung haben, und als wasserhaltige Mineralien der Zersetzung eines Gliedes der Sodalithgruppe ihre Entstehung verdanken.

---

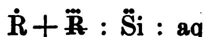
*) Mit wenig Eisenoxyd.

**) Monatsber. 1862, p. 245.

***) Einschliesslich 0,86 $\dot{M}n$.

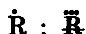
Digitized by Google

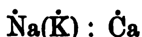
Was zuvörderst den Ittnerit betrifft, so ist nach Abzug von RCl und $\dot{R}\dddot{S}$ der Sauerstoff von



in 1	= 18,24	: 18,14	: 9,56	= 1	: 1	: 0,5
2	= 18,42	: 18,54	: 8,74	= 1	: 1	: 0,5
3	= 16,94	: 20,25	: 10,7	= 0,8	: 1	: 0,5

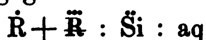
Ferner ist der Sauerstoff von





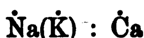
in 1	= 1,06 : 3		1,45 : 1
2	= 0,84 : 3		2,14 : 2
3	= 0,56 : 3		1,8 : 1

Im Skolopsit dagegen sind diese Sauerstoffverhältnisse:



in 1	= 16,73	: 22,87	: 0	= 0,73	: 1	: 0
2	= 18,39	: 18,25	: 2,92	= 1,0	: 1	: 0,16
2	= 15,66	: 20,59	: 9,11	= 0,76	: 1	: 0,44





in 1	= 2,9 : 3		0,6 : 1
2	= 2,5 : 3		0,66 : 1
3	= 2,45 : 3		0,75 : 1

Man darf hieraus schliessen, dass das ursprüngliche Mineral ein Singulosilicat war: das umgewandelte ist bisweilen noch ein solches geblieben, während es zu einem Hydrat wurde, bisweilen ist aber ein Theil der starken Basen fortgeführt.

Es liegt wohl nahe, als ursprüngliche Substanz für die Bildung des Ittnerits und Skolopsits den *Hauyn* oder den *Nosean* zu halten, die beiden Sulfat-Silicate der Sodalithgruppe, welche wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit durch Säuren den Angriffen des Wassers und der Kohlensäure leicht zugänglich sind. Während der Nosean oft schon 1—2 pC. Wasser enthält, gab eine Probe aus dem Gestein des Perlerkopfs am Laacher See nach vom Rath*):

*) Zeitschrift d. geol. Ges. XIV, p. 655.

Digitized by Google

Chlor	0,74
Schwefelsäure	2,27
Kieselsäure	36,15
Thonerde	28,05
Eisenoxyd	6,72
Kalk	4,20
Magnesia	0,42
Natron	11,82
Kali	7,27
Wasser	3,59
	101,23

Sicherlich ist dieser Nosean in den Zustand eines kalireichen Ittnerits übergegangen. Nach Abzug von RCl und $\dot{R}\dddot{S}$ und des Eisenoxyds als $\ddot{F}e_2\dot{H}_3$ ist in dem Silicat der Sauerstoff von

$$\dot{R} + \ddot{A}l : \ddot{S}i : aq = 0,95 : 1 : 0,1,$$

von $\dot{R}$: $\ddot{A}l$ = 1,2 : 3 und von $\dot{N}a$, $\dot{K}$: $\dot{C}a$ = 3,1 : 1.

Der Nosean, der im Gebiet des Laacher Sees häufig ist, von v. Rath im Phonolith von Olbrück, und von Fischer im Phonolith des Hohentwiel gefunden wurde, scheint in den Gesteinen des Kaiserstuhls nicht mehr unverändert, sondern stets im Zustande von Ittnerit und Skolopsit vorzukommen. Ist diese Vermuthung richtig, so würde der Nosean bei seiner Umwandlung durch Wasser, welches Kalkcarbonat enthielt, einen Theil des Natrons verloren und dafür Kalk aufgenommen haben, während gleichzeitig der grösste Theil des Sulfats vom Nosean fortgeführt wurde.

In manchen Fällen wurde ein Drittel oder zwei Fünftel des Natrons durch die äquivalente Menge Kalk ersetzt, so dass das Ganze ein Singulosilicat blieb, welches sich jedoch gleichzeitig in ein Hydrat verwandelte, in welchem der Sauerstoff des Wassers die Hälfte von dem der Monoxyde beträgt. Diesen Zustand der Umwandlung bezeichnet der Ittnerit. Ging aber die Aufnahme des Kalks weiter, so scheint es, dass (unter der Annahme, das Thonerdesilicat sei von der Umwandlung nicht berührt worden) überdiess noch eine gewisse Menge Kalksingulosilicat hinzutrat, während die Aufnahme des Wassers, also die Hydratbildung, sehr ungleich stattfand. Diess würde den Skolopsit darstellen.

Digitized by Google

Es darf hier die Bemerkung nicht fehlen, dass Hr. Prof. Fischer schon früher die Selbständigkeit beider Mineralien bezweifelt hat. Es hat viel weniger Wahrscheinlichkeit, die beiden Substanzen als veränderten Hauyn zu betrachten. Denn wenn in demselben (nach Varrentrapp) auf 2. At. Natron 3 At. Kalk kommen, so müsste man umgekehrt eine Fortführung des Kalks und eine Aufnahme von Natron anzunehmen haben, wenn daraus Ittnerit werden sollte, und eine Aufnahme von Kalk- und Natronsilicat, wenn Skolopsit entstehen sollte. Diese Vorgänge würden mit der Fortführung der Sulfate nicht im Einklang stehen.

XXXIII.

Ueber die chemische Zusammensetzung des Ferberits.

Von

Rammelsberg.

(A. d. Ber. d. Berl. Acad.).

Mit dem Namen *Ferberit* bezeichnet Breithaupt ein in der Sierra Almagrera in Spanien vorkommendes Mineral, welches nach einer Analyse von Dr. Liebe die Bestandtheile des Wolframs, jedoch in anderen stöchiometrischen Verhältnissen enthält. Während nämlich im Wolfram der Sauerstoff der Basen und der Säure = 1 : 3 ist, oder 1 At. Basis mit 1 At. Säure verbunden ist, verhalten sich im Ferberit die Sauerstoffmengen = 4 : 9 = 1 : 2¼, d. h. es sind 4 At. Basis gegen 3 At. Säure vorhanden, $\dot{R}_4\dddot{W}_3$.

Ich bin im Stande, diese Angaben zu bestätigen. Das Verhalten des Ferberits ist im Allgemeinen das des Wolframs; es ist mit Quarz verwachsen, und es hängt ihm ein wenig Brauneisenstein an. Ich habe verschiedene Proben analysirt, unter anderen auch solche, die durch Abschläm-

Digitized by Google

men als schwerster Theil erhalten worden waren. Die Uebereinstimmung der Resultate, welche hier mit den von Liebe erhaltenen zusammengestellt sind, beweist die homogene Beschaffenheit des Materials.

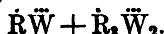
	Liebe.			R.		
	1.	2.		3.		4.
Thonerde	1,17					
Zinnsäure	0,14	69,83	(69,49) *)	70,65	(69,96)	0,16
Wolframsäure	70,11					69,88
Eisenoxydul	23,29	26,68		25,97		25,34
Manganoxydul	3,02			2,17		3,00
Kalk	1,75	3,09		1,52		1,62
Magnesia	0,42					
	99,90	100.		100.		100.

Sauerstoffverhältniss:

$$\dot{R} : \dddot{W}(\ddot{Sn})$$

$$1 = 6{,}53 : 14{,}54 = 1 : 2{,}23$$
$$2 = 6{,}64 : 14{,}45 = 1 : 2{,}18$$
$$3 = 6{,}70 : 14{,}62 = 1 : 2{,}19$$
$$4 = 6{,}77 : 14{,}49 = 1 : 2{,}14$$

Ist der Ferberit $\dot{R}_4\dddot{W}_3$, so muss er als eine Verbindung von 1 At. einfach und 1 At. zweidrittel wolframsaurem Eisenoxydul (etc.) aufgefasst werden,



$$\dot{R}\dddot{W} + \dot{R}_2\dddot{W}_2.$$

Bekanntlich sind wenigstens drei Arten von Wolfram zu unterscheiden:

$\dot{Fe}\dddot{W} + 4.\dot{Mn}\dddot{W}$ (von Schlackenwalde; braun)

2. $\dot{Fe}\dddot{W} + 3.\dot{Mn}\dddot{W}$ (Altenberg, Zinnwald, Schlackenwald, Connecticut)

4. $\dot{Fe}\dddot{W} + \dot{Mn}\dddot{W}$ (Harz, Ehrenfriedersdorf, Limoges, Monte Video).

Der Ferberit ist noch ärmer an Mangan als diese letzte Wolframvarietät; in ihm kommt nämlich 1 At. Mangan auf 8 At. Eisen.

Das spec. Gew. des Ferberits ist nach meinen Wägungen = 7,169 (beim Wolfram ist die niedrigste Zahl 7,19,

*) Die eingeklammerten Zahlen geben die direct gefundenen Mengen an. Bei der Berechnung sind statt ihrer die aus der Differenz folgenden benutzt.

Digitized by Google

die höchste 7,54, beide nach den Angaben des Grafen Schaffgotsch).

Im Wolfram ist der Säuregehalt fast durchgängig = 76 p.C., im Ferberit = 70 p.C.

XXXIV.

Bemerkung über die Zusammensetzung des Tremolits von Fahlun und zweier anderen Hornblenden in Bezug auf Michaelson's Analysen derselben.

Von

Th. Scheerer.

A. Michaelson*) hat Tremolit von Fahlun, Hornblende von Långbanshyttan und von Orijärfvi analysirt, und sucht durch die erhaltenen Resultate zu zeigen, dass die Zusammensetzung dieser Amphibole nicht zum Sauerstoffverhältniss $\dddot{Si} : \dot{R} = 9 : 4$ und zur entsprechenden Amphibolformel $\dot{R}\dddot{Si} + \dot{R}_3\dddot{Si}_2$, sondern zum Sauerstoffverhältniss 2 : 1 und zur entsprechenden Augitformel $\dot{R}_3\dddot{Si}_2$ führt. Hierdurch glaubt er einen bestätigenden Beitrag zu Rammelsberg's Behauptung geliefert zu haben: dass ein *chemischer* Unterschied zwischen Amphibol und Augit nicht existire, indem sämmtliche Amphibole nach der Augitformel zusammengesetzt seien. Die Unzulässigkeit der Rammelsberg'schen Behauptung in ihrer Allgemeinheit habe ich früher nachgewiesen.**) Welche Bewandtniss es mit den vorliegenden speciellen Fällen hat, soll hier in Kürze angedeutet werden.

---

*) Oefversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar, XX, p. 195. Hieraus in dies. Journ. XCI, p. 221.

**) Pogg. Ann., CV.

Digitized by Google

Tremolit von Fahlun. Michaelson fand denselben zusammengesetzt wie folgt, und berechnete für diese Zusammensetzung die beistehenden Sauerstoffgehalte und Sauerstoffsummen der Bestandtheile.

		Sauerstoff.	
Fluor	0,35		
Kieselsäure	57,32	28,21	28,71
Thonerde	1,09	0,50	
Magnesia	24,70	9,88	14,19
Kalkerde	13,61	3,88	
Eisenoxydul	1,18	0,26	
Manganoxydul	0,85	0,17	
Glühverlust	0,20		
	99,30		

Die Berechnung des Sauerstoffgehaltes der Kieselsäure ist unrichtig. Unter Annahme des Berzelius'schen Atomgewichts Si = 277,778 ergeben sich nicht 28,21 sondern 29,76 Sauerstoff. Aber selbst diese Sauerstoffmenge bedarf noch einer Erhöhung, wenn wir berücksichtigen, dass jenes Berzelius'sche Atomgewicht — wie sich in neuerer Zeit mehrfach herausgestellt hat — wohl zu gross ausgefallen sein dürfte. Von mehreren Forschern (so z. B. von Roth in dessen Tabellen über Gesteins-Analysen) wird das Atomgewicht des Siliciums zu 21 × 12,5 = 262,5 angenommen. Jedenfalls liegt es zwischen 277,778 und 262,5. Nach letzterem Werthe berechnet, ergiebt sich für 57,32 Kieselsäure ein Sauerstoffgehalt von 30,57. Rechnet man nun, wie Michaelson thut, den Sauerstoff der Thonerde hinzu, so erhält man für den Tremolit von Fahlun das Sauerstoffverhältniss 30,26 bis 31,07 : 14,19 welches mit dem Sauerstoffverhältniss der *Amphibol*formel

31,50 : 14,00 (= 9 : 4)

so nahe übereinstimmt, dass hier sicherlich kein Grund vorhanden ist, an eine solche Uebereinstimmung zu zweifeln.

Hornblende von Långbanshyttan. Von dieser macht uns Michaelson folgende Angaben.

		Sauerstoff.	
Kieselsäure	54,15	28,13	28,37
Thonerde	0,52	0,24	
Magnesia	20,18	8,07	13,79
Kalkerde	6,06	1,73	
Eisenoxyd	1,77	0,53	
Eisenoxydul	2,80	0,62	
Manganoxydul	5,09	1,05	
Kali	6,37	1,08	
Natron	2,77	0,71	
Glühverlust	0,12		
	99,83		

Dass Thonerde und Eisenoxyd in den Hornblenden gleiche chemische Rollen spielen, kann schon a priori kaum zweifelhaft erscheinen. Dargethan wird es durch mehrfache Belege, die ich in älteren Abhandlungen dafür beigebracht habe. Tritt also in der Hornblende von Långbanshyttan die Thonerde als elektronegativer Bestandtheil auf — wie Michaelson, bei dem geringen Kieselsäuregehalt dieser Hornblende mit Recht angenommen hat — so muss es auch das Eisenoxyd thun. Dergestalt ergiebt sich, unter Berücksichtigung der beiden Atomgewichte des Siliciums, das Sauerstoffverhältniss 28,64 bis 29,39 : 13,26, weicht also von dem Sauerstoffverhältniss der *Amphibol*formel

29,00 : 12,89 (= 9 : 4)

nur so wenig ab, dass auch hier kein Grund vorliegt, die Wahrheit dieser Formel in Zweifel zu ziehen.

Hornblende von Orijärfvi. Diese führt, indem wir ebenfalls kleine Mengen von Thonerde und Eisenoxyd als elektronegative Bestandtheile betrachten, zu dem Sauerstoffverhältniss 29,19 bis 30,02 : 14,46

im Mittel 29,60 : 14,46

was entschieden nicht der Amphibolformel, sondern der *Augit*formel entspricht. Wenn daher dieses Mineral die innere und äussere Gestalt einer Hornblende besitzt, so liegt hier einer der Fälle vor, in welcher die *Augitsubstanz mit Amphibolform* auftritt. Dass solche und analoge Fälle vorkommen, und dass sie in dem eigenthümlichen dimorphen und isomorphen Verhältnisse zwischen Augit und Amphibol begründet sind, habe ich bereits durch verschiedene Beispiele*)

*) Der Paramorphismus p. 38. Pogg. Ann. XCIII, p. 112.

Digitized by Google

nachzuweisen gesucht, die durch das vorliegende eine interessante Vermehrung erhalten. —

Die chemische Rolle anlangend, welche Thonerde und Eisenoxyd in den kieselsäurearmen Hornblenden (nebst Augiten und anderen Silicaten) spielen, erlaube ich mir hier aus einer vor Kurzem veröffentlichten Abhandlung*) Folgendes auszuheben.

Drei Hornblenden von verschiedenen Fundstätten im norwegischen Zirkonsyenit ergaben folgende Zusammensetzungen:

	I.	II.	III.
Kieselsäure	37,34	40,00	42,27
Titansäure	—	0,80	1,01
Thonerde	12,66	8,00	6,31
Eisenoxyd	10,24	10,10	6,62
Eisenoxydul	9,02	11,04	21,72
Manganoxydul	0,75	1,03	1,13
Kalkerde	11,43	10,26	9,68
Magnesia	10,35	11,51	3,62
Kali	2,11	2,53	2,65
Natron	4,18	2,72	3,14
Wasser	1,85	0,60	0,48
	99,93	98,59	98,63

I. Hornblende von Fredriksvärn, nach v. Kovanko. Mittleres Resultat dreier, nahe übereinstimmender Analysen.

II. Hornblende von einem anderen Fundorte derselben Gegend, nach Rammelsberg.

III. Hornblende von Brevig, nach Demselben.

Eine Hornblende von grösserem Thonerde- und Eisenoxydgehalt und geringerem Kieselsäuregehalt als I ist bisher nicht bekannt geworden. Aber auch die anderen beiden Hornblenden sind in solcher Beziehung ausgezeichnet. Aus diesem Grunde sind dieselben ganz besonders geeignet, um uns Aufschluss zu geben über die chemische Rolle, welche Thonerde und Eisenoxyd in ihrer Zusammensetzung spielen. Sie sind es um so mehr, als wir es hier mit drei ganz normalen, typischen Hornblenden zu thun haben.

Die Sauerstoffverhältnisse dieser Hornblenden gestalten sich folgendermassen:

*) Pogg. Ann. CXXII, p. 107.

Digitized by Google

1) wenn der Sauerstoff von $\dddot{\mathrm{Si}}, \ddot{\mathrm{Ti}}$ mit dem von $\dddot{\mathrm{Al}}, \dddot{\mathrm{Fe}}$ und dem von sämmtlichen Basen ($\dot{\mathrm{R}}$) verglichen wird.

	$\dddot{\mathrm{Si}}, \ddot{\mathrm{Ti}}$		$\dddot{\mathrm{R}}$		($\dot{\mathrm{R}}$)
I.	19,38	:	8,98	;	11,57
II.	21,09	:	6,75	:	11,53
III.	22,34	:	4,94	:	10,70

2) wenn der Sauerstoff von $\dddot{\mathrm{Si}}, \ddot{\mathrm{Ti}}$ mit der Summe des Sauerstoffs sämmtlicher Basen $\dddot{\mathrm{R}} + (\dot{\mathrm{R}})$ verglichen wird,

	$\dddot{\mathrm{Si}}, \ddot{\mathrm{Ti}}$	:	$\dddot{\mathrm{R}} + (\dot{\mathrm{R}})$
I.	19,38	:	20,54
II.	21,09	:	18,28
III.	22.34	:	15,64

3) wenn Thonerde und Eisenoxyd als elektronegative Bestandtheile betrachtet werden und demgemäss 3 Atome $\dddot{\mathrm{R}}$ für 2 At. $\dddot{\mathrm{Si}}$ gesetzt — mit anderen Worten, der Sauerstoff von $\dddot{\mathrm{Si}}, \ddot{\mathrm{Ti}}$ durch $\frac{2}{3}$ des Sauerstoffs von $\dddot{\mathrm{R}}$ vermehrt — wird.

	[$\dddot{\mathrm{Si}}$]	:	($\dot{\mathrm{R}}$)	
I.	25,37	:	11,57	im Mittel
II.	25,59	:	11,53	25,53 : 11,27
III.	25,63	:	10,70	

Einzig und allein in diesem dritten Falle erhalten wir für unsere drei Hornblenden *übereinstimmende* Sauerstoffverhältnisse, was genugsam zeigt, dass die hierbei stattfindende Auffassung der chemischen Rolle von Thonerde und Eisenoxyd die einzig richtige ist. Wird das Mittel aus diesen drei Sauerstoffverhältnissen verglichen mit demjenigen Sauerstoffverhältniss 9 : 4, welches der Amphibolformel $\dot{\mathrm{R}}\dddot{\mathrm{Si}} + \dot{\mathrm{R}}_3\dddot{\mathrm{Si}}_2$ entspricht, so erhalten wir:

Mittleres analytisches Resultat = 25,53 : 11,27
Berechnetes Resultat nach 9 : 4 = 25,53 : 11,35

Mithin sind hierdurch abermals Beweise geliefert, sowohl für die Bewährung der Amphibolformel $\dot{\mathrm{R}}\dddot{\mathrm{Si}} + \dot{\mathrm{R}}_3\dddot{\mathrm{Si}}_2$ als für das elektronegative Auftreten von $\dddot{\mathrm{Al}}$ und $\dddot{\mathrm{Fe}}$ in gewissen Silicaten.

Digitized by Google

XXXV.

Ueber das Vorkommen von Cäsium im Pollux von der Insel Elba.

Von

F. Pisani.

(Compt. rend. t. LVIII, p. 714.)

Unter den Mineralien der Insel Elba finden sich zwei ziemlich seltene Species, die von Breithaupt unter den Namen *Castor* und *Pollux* beschrieben worden sind. Beide interessante Mineralien finden sich oft zusammen in dem Granit dieser Insel mit Beryll, Turmalin, Quarz etc.

Der Castor ist hinsichtlich seiner Form und seiner Zusammensetzung genau untersucht und nähert sich dem Petalit; vom Pollux ist dagegen die Form bis jetzt unbekannt gewesen, und über seine Zusammensetzung hatte nur Plattner eine Analyse angestellt und darin hauptsächlich Kieselsäure, Thonerde, Kali und Natron gefunden. Die Summe der Bestandtheile war aber nur 92,75 p.C.

Als ich vor einiger Zeit ein Stück Pollux in Bezug auf seine Dichte, vor dem Lothröhr und im Spectroskop näher untersuchte um mich zu überzeugen ob das Mineral nicht etwa Castor ist, war ich erstaunt, statt des Kali beträchtliche Mengen Cäsium darin zu finden.

Ich verschaffte mir nun mehr Material und erhielt darunter sogar einen grossen Krystall dieses seltenen Minerals. Nun hat schon vor einiger Zeit Des Cloizeaux an einigen kleinen Fragmenten von Pollux gefunden, dass er ohne Wirkung auf das polarisirte Licht, also regulär krystallisirt ist, eine Beobachtung, welche an dem grossen Krystalle, der im Besitz von L. Sömann ist, sich bestätigte. Dieser Krystall wiegt 20 Grm. und hat das gewöhnliche Ansehen des Pollux, denn er ist ganz gestreift wie gewisse Quarze und zeigt quadratische Flächen, sowie Trapezoëder a^2, ähn-

Digitized by Google

lich denen des Analcims. Die Flächen waren rauh und konnten desshalb nur mit dem Anlegegoniometer gemessen werden. Seine Dichte, am ganzen Stück bestimmt, war ungefähr 2,9.

Das zur Analyse verwendete Stück hatte folgende Eigenschaften. Muschliger Bruch, durchsichtig, Glasglanz auf dem Bruch, äusserlich sah das Stück ähnlich dem Gummi arabicum, es war ganz gestreift und farblos. Härte ungefähr 5,6; Dichte 2,901. Im Kolben wird es undurchsichtig und giebt Spuren von Wasser. Vor dem Löthrohr wird es weiss und schmilzt sehr schwer in dünnen Splittern unter Gelbfärbung der Flamme. Im Spektroscop gaben einige Splitter mit Fluorammonium erhitzt, dann mit Salzsäure befeuchtet sehr deutlich die 2 blauen Cäsiumlinien neben der Natriumlinie. Chlorwasserstoffsäure greift das Mineral sehr langsam unter Absatz von erdiger Kieselsäure an; die Lösung giebt einen reichlichen Niederschlag von Cäsiumplatinchlorid. Vor der Deville'schen Lampe mit 40 p.C. kohlensaurem Kalk erhitzt, schmolz der Pollux nicht, die Masse gelatinirte aber mit Salpetersäure. Sie gab bei der Analyse folgende Zahlen:

		Sauerstoff.		Verh.
Kieselsäure	44,03	23,48		15
Thonerde	15,97	7,13	7,63	5
Eisenoxyd	0,68	0,20		
Kalk	0,68	0,19		
Cäsiumoxyd (Spur von Kali)	34,07	1,97	3,16	2
Natron (mit wenig Lithion)	3,88	1,00		
Wasser	2,40	2,13		2
	101,71			

Das bei der Analyse erhaltene Cäsiumplatinchlorid zeigte im Spectroskop Spuren von Kali; es wurde zur gehörigen Sicherstellung dasselbe durch Wasserstoff reducirt und die Menge des Chlors, des Platins und des Chlorcäsiums (Cäsium = 133) bestimmt.

Da das Cäsium und Rubidium zur Zeit der Analyse Plattner's (1846) unbekannt waren, so musste dieser geschickte Chemiker den Platinniederschlag für Kaliumplatinchlorid halten, in der That braucht man nur die von

Digitized by Google

Plattner für den Platinniederschlag gefundenen Zahlen*) auf Cäsium umzurechnen, um fast genau die in der obigen Analyse angeführten Zahlen zu erhalten**).

Der Pollux kann nach seiner Krystallform, und weil er Wasser enthält, zur Seite des Analcims gestellt werden, er schliesst sich aber auch nach dem Krystallsystem dem Amphigen an.

Auf alle Fälle ist der Reichthum an Cäsium in dieser Substanz höchst merkwürdig, um so mehr, als dieses Metall hier zum ersten Mal einen wesentlichen Bestandtheil eines Minerals bildet.

Bei Untersuchung einiger anderer Mineralien der Insel Elba auf Cäsium fand ich dasselbe auch in einem rothen Lepidolith, welcher fast ebenso viel Rubidium wie der von Rozena, aber weniger Cäsium, (ungefähr $\frac{1}{4}$ von der Menge des Rubidiums) enthält.

XXXVI.
Ueber das Thallium.

Die Beobachtungen, welche fernerhin der Entdecker des Thalliums W. Crookes im Verlauf des verflossenen

---

*) Plattner fand

46,200	SiO_3
16,394	Al_2O_3
0,862	Fe_2O_3
16,506	KO
10,470	NaO mit Spur v. Lithion
2,321	HO

(D. Red.)

**) Plattner (Pogg. Ann. LXIX, 446) bemerkt ausdrücklich, dass der bedeutende Verlust bei der Analyse ihn veranlasst habe, besondere Proben auf verschiedene andere Körper als die gefundenen anzustellen, aber ohne Erfolg. Leider war es ihm wegen Mangel an Material nicht möglich, die Analyse zu wiederholen.
(D. Red.)

Digitized by Google

und der ersten Hälfte dieses Jahres in verschiedenen Beziehungen gemacht und theils in den Chemical News, theils in den Transact. of the Roy. Soc. veröffentlicht hat, stellen wir hier auszugsweise zusammen. Sie betreffen die Darstellung des Metalls in grösserem Masstabe, die Untersuchung einiger Salze, die zum Theil auch von anderer Seite gleichzeitig dargestellt sind, und Angaben über das Verhalten des Thalliums in analytischer Rücksicht. Der Verf. hat jüngst in einer Mittheilung an die Chem. Soc. (Journ. 1. April 1864) alle ihm bekannt gewordenen Forschungen über das Thallium, eigene und fremde, zusammengetragen und die betreffende Literatur vorangeschickt. Wir verweisen darauf für diejenigen Fachgenossen, welchen eine Gesammtzusammenstellung dienlich ist.

Gewinnung des Thalliums. In der mineralogischen Abtheilung der Londoner Industrieausstellung 1862 befand sich eine reiche Auswahl von Schwefelkiesen aller Weltgegenden, welche dem Verf. auf ihren Gehalt an Thallium zu untersuchen vergönnt war. Während sich in vielen derselben nur Spuren des Metalls beigemengt fanden, enthielten mehrere Proben aus Nord- und Süd-Amerika, Frankreich, Spanien, England und Irland grössere, daraus die Gewinnung lohnende Mengen. Am reichsten daran war aber ein grosser Block Schwefelkies in der belgischen Abtheilung (Société anonyme de Rochaux et d'Oneux de Theux), welcher aus den Gruben in der Nähe von Spaa, unweit einer Ader von Blende und Galmei, herstammte. Das aus dieser Blende und Galmei ausgebrachte Zink und Cadmium fand der Verf. auch stark thalliumhaltig.

Den durch Prof. Chandelon's in Lüttich Vermittelung von dem Grubenbesitzer Hrn. Rénard ihm überlassenen Betrag von 2 Tonnen Erzes (4000 Pfund) hat der Verf. im Grossen auf folgende Art behandelt, um das Thallium möglichst billig daraus zu gewinnen.*)

Der in wallnussgrosse Stücke zerschlagene Schwefelkies wurde in 5 gusseisernen Retorten zu etwa 20 Pfund Capacität mit circulirendem Flammenfeuer bis zu heller Rothgluth

*) Transact. of the Royal Soc. Febr. 1863. p. 173.

Digitized by Google

erhitzt und das flüchtige Product in anlutirten eisernen Recipienten aufgefangen. Anfangs ging eine wässerige Flüssigkeit (der Kies war lufttrocken) über, welche aus Wasser, empyreumatischem Stoff, schwefelsaurem Eisenoxyd und schwefligsaurem Eisenoxydul bestand, ohne Spur von Thallium. Dann verdichtete sich der Schwefel mit Metallen (Kupfer, Eisen und Thallium). Je höher die Hitze stieg, um so mehr wuchs der Gehalt an Thallium, und wenn das Ueberdestillirte etwa 15—16 p.C. betrug, war im Rückstand kaum noch Thallium vorhanden. Die Ausbeute aus 1828 Pfund Erz betrug 252 Pfund Destillat. Der Schwefel war bald orange, bald purpurfarbig, manchmal blassgrün und stets sehr krystallinisch. Um aus ihm das Thallium auszuziehen, fand der Verf. nach vielen missglückten Versuchen die Behandlung mit Aetznatron die vortheilhafteste. Er kochte in einem eisernen Kessel 12 Pfund Aetznatron in $1\frac{1}{2}$ Gallonen (circa 6 preuss. Quart) unter zeitweiligem Ersatz des verdampften Wassers und trug allmählich 18 Pfund des Schwefels in grossen Brocken ein. War letzterer gelöst, so wurde mit dem 4—5fachen Volum Wasser verdünnt, absetzen gelassen und der schwarze Bodensatz auf einem Calicofilter gesammelt und ein wenig gewaschen. Er enthält die Sulfurete des Thalliums, Kupfers und Eisens und wurde mit Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure gelöst. Die von der Salpetersäure durch Abdampfen befreite Lösung versetzte man mit Salzsäure und schwefligsaurem Natron wobei sofort Thalliumchlorür niederfiel; im Filtrat davon wurde mit Jodkalium der Rest des Thalliums ausgefällt, gleichzeitig mit etwas Kupferjodür. Um von diesem letzteren das Jodthallium zu befreien, wurden die Jodüre mit kochendem Schwefelammon zersetzt, die gewaschenen Sulfurete in concentrirter Schwefelsäure mit ein wenig Salpetersäure gelöst, abgeraucht, in Wasser gelöst mit Ammoniaküberschuss und hierauf mit Cyankalium bis zur Entfärbung vermischt. Dann fällte man das Thallium mittelst Schwefelammon, löste das ausgewaschene Sulfuret in Schwefel- und Salpetersäure und fällte daraus das Thallium durch einen Strom von 3 Grove'schen Elementen. Es schieden sich prächtige lange Blätter und dendritische Massen wie

Digitized by Google

beim Zinnbaum aus. Sie werden am zweckmässigsten mit Wasser abgespült, nachdem man sie an der Platinelektrode zusammengedrückt hat, schnell in ein Gefäss mit reinem Wasser gebracht, von der Elektrode abgenommen, zwischen Fliesspapier gepresst und in einem Diamantmörser zusammengehämmert. Will man es geschmolzen haben, so trägt man diese Stücken in geschmolzenes Cyankalium ein.

Physikalische Eigenschaften. Die schon früher von Lamy (dies. Journ. LXXXVI, 250) angeführten Eigenschaften des Thalliums hat der Verf. im Allgemeinen bestätigt gefunden und fügt noch weitere Einzelnheiten hinzu.

Seine Farbe ähnelt am meisten der des Zinns und Cadmiums und unter Wasser gerieben nimmt es hohe Politur an. Es ist das weichste aller Metalle, denn es wird vom Blei geritzt, färbt leicht auf Papier mit bläulichem Strich ab, der jedoch bald gelblich wird. Man kann es weder sägen noch feilen, weil es die Instrumente verschmiert. Es besitzt geringere Tragkraft als das Blei und eben so geringe Elasticität, aber seine Dehnbarkeit ist bedeutend. Man kann es leicht zu dünnen Blechen auswalzen und zu feinem Draht ausziehen.

Das spec. Gew. fand der Verf. geschmolzen = 11,81, gehämmert 11,88, in Draht ausgezogen 11,91. Schmelzpunkt (550° F.) 285° C. Vor dem Schmelzen wird es nicht teigig. In der Kälte kann man verschiedene Stücken Metall durch heftigen Druck zu einem Stück vereinigen, wenn die Oberfläche derselben völlig rein ist. Alle derartige Operationen wie Drahtziehen etc. müssen unter Steinöl oder in einer Atmosphäre von Kohlensäure ausgeführt werden.

In der Rothgluth verflüchtigt sich schon Thallium, in der Weissgluth siedet es, in einem Strom Wasserstoff lässt es sich leicht destilliren, aber es verdichtet sich nicht vollständig wieder.

Es ist ein guter Leiter der Wärme und Elektricität und einer der besten diamagnetischen Körper.

Chemische Eigenschaften. Das Thallium ist an der Luft so oxydabel wie die Metalle der Alkalien, wenn aber die Oberfläche oxydirt ist, schreitet der Angriff nicht weiter nach innen vor. Unter Wasser nimmt es seinen Glanz wie-

Digitized by Google

der an, weil das Oxyd sich auflöst. Ohne Verlust lässt es sich nur in Steinöl u. dergl. aufbewahren. Es zersetzt reines Wasser nicht, weder bei mittlerer Temperatur noch in Siedhitze, aber in der Rothgluth. Die hierbei entstehende, in Wasser lösliche Oxydationsstufe, das Oxydul (Protoxyd) ist eine kräftige Base von stark alkalischer Reaction und metallisch ätzendem Geschmack. [Die Oxydation durch die Luft beschränkt sich nicht auf die Entstehung des Oxyduls, sondern da wo die wässerige Lösung mit der Luft des Glases in Berührung ist, setzt sich ein dicker werdender Ring von braunem Oxyd ab. W.]

Beim Schmelzen an der Luft verhält sich das Metall wie Blei, das schmelzende wie Glätte aussehende Oxyd zieht sich in Knochenasche-Capellen ein und man kann Silberthallium cupelliren wie Bleisilber.

In Schwefeläure löst sich das Thallium leicht unter Wasserstoffentwickelung, in Salpetersäure mit grösster Heftigkeit. Das schwefelsaure Oxydulsalz löst sich in 20—30 Th. kalten Wassers, das salpetersaure sehr leicht, aber nicht in Salpetersäure. In Salzsäure löst es sich nur schwer, weil das schwer lösliche Chlorür das Metall sehr schnell überkleidet. Ueber das Chlorür sagt der Verf. schon bekanntes; ebenso über das Chlorid das von Lamy Mitgetheilte; vergl. dagegen dies. Journ. XCI, 390.

Ueber das Oxydul wiederholt der Verf. Lamy's Angabe, dass es wasserfrei und wasserhaltig existire (s. dies. Journ. LXXXVIII, 173.) [Ich habe gefunden, dass die bei Oxydation des Thalliums an der Luft in Wasser gelöste Verbindung, ein Gemisch von Oxydulhydrat und kohlensaurem Oxydul, beim Verdampfen im Wasserbad allerdings ein Gemisch einer weissen und schwarzbraunen Masse giebt, aber letztere war nicht wasserfreies Oxydul, sondern das braune Oxyd. Dieses hinterblieb bei Behandlung des Verdampfungsrückstandes mit Wasser und gelöst wurde das kohlensaure Salz. W.]

Das Thalliumjodür ist hellgelb, wenn es roth ist, rührt diess von einem höheren Jodid her. [Dies ist ein Irrthum, es giebt kein höheres Jodid, sondern die Oxydsalze des Thalliums zersetzen sich mit Jodkalium in Jod und Jodür.

Digitized by Google

Andererseits kann das reine Jodür doch von rother Farbe erhalten werden, wenn man es krystallinisch zur Ausscheidung bringt. W.] Es ist unlöslich in verdünnter, aber löslich in concentrirter Jodkaliumlösung [auch letzteres habe ich nicht gefunden. W.]

Concentrirte Essigsäure löst beim Erhitzen Thallium langsam auf, verdünnte ist ohne Wirkung.

Neutrale oder schwach saure Lösungen der Oxydulsalze werden durch Schwefelwasserstoff nur unvollständig, stark saure gar nicht gefällt. Schwefelammonium fällt Thalliumsalze vollständig und reducirt die höhere Oxydationsstufe zum Sulfuret.

Ueber die *Stellung des Thalliums im System* kann sich der Verf. noch nicht bestimmt entscheiden. Er ist geneigt, es lieber an die Seite des Bleis, Quecksilbers oder Silbers zu stellen, als mit Dumas zu den Alkalien, weil die mit den letzteren gemeinsamen Eigenschaften höchstens die leichte Oxydirbarkeit des Metalls und die Unlöslichkeit des Platinchloriddoppelsalzes. Dazu kommen noch die Complicirtheit seines photographischen Spectrums nach Miller, eine Eigenthümlichkeit, die nur den schweren Metallen bis jetzt zukomme. [Nach der Kenntniss von den isomorphen Doppelsulfaten, die ich dies. Journ. XCII, 128, beschrieben habe, wird der Verf. wohl geneigter sein, das Thallium zu den Alkalien zu stellen. W.]

Das Aequivalentgewicht hat der Verf. im Durchschnitt aus mehreren nicht sonderlich übereinstimmenden Versuchen zu 203 gefunden. Er wählte zur Analyse das mit besonderer Sorgfalt völlig rein dargestellte Sulfat und zersetzte dies a) durch Jodkalium (Wägung des TlJ) b) durch salpetersauren Baryt (Wägung des $\dot{Ba}\dddot{S}$) c) durch Salzsäure und Alkohol (Wägung des TlCl) d) Bestimmung der Menge $\dot{Tl}\dddot{S}$ aus einer gewogenen Menge Metall, e) Fällung des Sulfats mit Platinchlorid und Wägung des $TlPtCl_3$. Es ergab sich aus

Digitized by Google

a) das Atomgewicht	=	202,73	Mittel 202,96
b) „	„	203,55	
c) „	„	201,85	
d) „	„	203,1	
e) „	„	203,56	

Analytisches Verhalten. Das Thallium ist nicht nur leicht zu erkennen, sondern auch von den meisten andern Metallen leicht genau zu trennen.

Vom Zink, Eisen und Mangan trennt man es, nachdem bei etwaiger vorgängiger Behandlung der Lösung mit Salpetersäure oder Königswasser das entstandene Oxyd durch schwefligsaures Natron zu Oxydul reducirt ist, durch Zusatz von Jodkalium als Jodür.

Vom Blei scheidet man es (freilich nicht so genau) durch Umwandlung in Sulfate und Ausziehen des Thalliumsalzes mit Wasser.

Die Trennung vom Wismuth gelingt am sichersten, wenn man die Lösung in Säuren mit kohlensaurem Natron übersättigt und nach Zusatz von Cyankalium eine Zeitlang stehen lässt. Das Filtrat vom kohlensauren Wismuthoxyd wird mit Schwefelammon gefällt und das Thalliumsulfuret mit Schwefelammon-Wasser ausgewaschen.

Vom Quecksilber scheidet es der Verf. durch Ueberführung beider Metalle in den höchsten Oxydationsgrad, Behandlung mit schwefligsaurem Natron und Zusatz von überschüssigem Jodkalium. In einer andern Mittheilung (Journ. chem. Soc. April 1864) sagt er, das beste Trennungsmittel sei Schwefelwasserstoff.

Vom Kupfer trennt man es durch Ammoniak, Cyankalium bis zur Entfärbung und Zusatz von Schwefelammon, vom Gold durch Reduction des letzteren mit Oxalsäure, vom Cadmium durch Zusatz von chromsaurem Kali und Ueberschuss von Ammoniak (nicht sehr empfindlich).

Vom Zinn, Antimon und Arsenik scheidet man es durch Ueberschuss von Schwefelammon.

In der rohen Salzsäure der Gebrüder Chance in Birmingham fand der Verf. eine erhebliche Menge Thallium, welches durch die aus Schwefelkiesen bereitete Schwefelsäure hineingekommen war.

Digitized by Google

Einige Verbindungen des Thalliums. Ueber das Oxyd TlO_3 (peroxide of Thallium) sagt der Verf., dass es sich bilde, wenn die Lösung des Oxyduls verdampft wird, wenn man das Metall in Sauerstoff verbrennt, wenn eine Salzlösung durch einen schwachen galvanischen Strom elektrolysirt wird [am besten wenn man eine Lösung des Oxyds in Kali oder Natron elektrolysirt W.] und wenn ein Oxydsalz durch Kali, Ammoniak oder Thalliumoxydul gefällt wird. In den letzteren Umständen fällt es als hellbraunes Hydrat, welches bei 100° noch 1 At. Wasser enthält [bei 115° habe ich es wasserfrei gefunden W.] und durch reducirende Agentien leicht in das Oxydul übergeht.

Die von Herapath angegebene Verbindung des Thalliums mit Wasserstoff konnte der Verf. nicht gewinnen.

Chlorsaures Thalliumoxydul bildet lange Nadeln $\dot{T}l\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Cl}$, die sich schwer in Wasser lösen, leicht schmelzen und durch Hitze schnell zersetzt werden.

Neutrales $\dot{T}l\dddot{C}r$ und *saures* $\dot{T}l\dddot{C}r_2$ *chromsaures Thalliumoxydul* entstehen durch Wechselzersetzung der betreffenden Salze. Ein *dreifach chromsaures* Salz erhielt der Verf., wenn eines der beiden vorhergehenden in viel mässig concentrirter Salpetersäure gekocht wurde. Die erkaltende Lösung setzte prächtige zinnoberrothe Krystalle ab, die sich in 2814 Th. kalten und 439 Th. kochenden Wassers lösen und das Trichromat zu sein scheinen.

Zinn und Blei bilden mit Thallium hämmerbare Legirungen, Kupfer legirt sich schwer damit. Die 5 p.C. Kupfer haltende Legirung ist hart und kaum hämmerbar, die thalliumärmeren sind goldfarbig. Das Amalgam ist krystallinisch, die Platinlegirung ebenso und sehr hart und brüchig. Thallium schmilzt mit Platin sehr leicht zusammen unter bedeutender Hitzentwickelung.

Goldchlorid und Thalliumchlorür scheidet sich aus der heissen wässerigen Lösung in glänzenden goldfarbigen Krystallen aus, die in hoher Temperatur eine Legirung von Gold-Thallium hinterlassen.

Platinchlorid-Thallium, $TlCl + PtCl_2$ ist das schwerlöslichste Thalliumsalz. Es bedarf 15585 Th. kalten und 1948 Th. kochenden Wassers zu seiner Lösung.

Digitized by Google

Unter den organischen Verbindungen des Thalliums hat der Verf. mit Church eine bemerkenswerthe mittelst Benzamids dargestellt. Wenn man reines Benzamid zu einer heissen wässerigen Lösung von Thalliumoxydul setzt, und das vom ausgeschiedenen überschüssigen Benzamid abfiltrirte mit viel absolutem Alkohol vermischt, so scheiden sich feine Nadeln der Verbindung $\left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ H \\ Tl \end{matrix}\right\} N$ aus. Diese lösen sich in Wasser zu einer alkalischen Flüssigkeit, schmelzen unzersetzt und zersetzen sich in höherer Temperatur. Salzsäure zerlegt sie in Thalliumchlorür und Benzamid.

XXXVII.

Ueber die Einwirkung von Chlorzink auf Amylalkohol.

Von

Ad. Würtz.

(Compt. rend. t. LVI, p. 1164, 1246 u. t. LVII, p. 392.)

Nach Balard spaltet sich der Amylalkohol bei Einwirkung von Chlorzink in Wasser und in mehrere polymere Kohlenwasserstoffe. Ausser dem von Balard beschriebenen Amylen $€_5H_{10}$ und Paramylen oder Diamylen $€_{10}H_{20}$ hat Bauer neuerlich das Triamylen $€_{15}H_{20}$ und das Tetramylen $€_{15}H_{40}$ gefunden.

Das Amylen ist bei dieser Reaction immer von Amyl-Hydrür $€_5H_{12}$ begleitet, worauf ich schon vor zehn Jahren die Aufmerksamkeit lenkte, bei Beschreibung der Einwirkung von Chlorzink auf Butylalkohol, wobei Butylen und Butylhydrür entsteht; ich habe gezeigt dass die Bildung des Hydrürs unter diesen Umständen von den wasserstoffärmeren und weniger flüchtigen Kohlenwasserstoffen abhängig ist, die Reaction ist daher keineswegs einfach und ich werde nachweisen, dass man von ihrer Complicirtheit bis jetzt keine Vorstellung gehabt hat. Ich fand in der That unter den Producten der Einwirkung von Chlorzink auf Amylalkohol nicht allein alle höheren Homologen des Amylens bis

Digitized by Google

zum Diamylen und darüber hinaus, sondern auch die höheren Homologen des Amylhydrürs. Diese Körper bilden sich nicht in grosser Menge, sie sind secundäre Producte, aber ihre Bildung unter diesen Umständen ist sehr interessant, wegen der Entstehung von Kohlenwasserstoffen und wegen ihrer Molecularconstitution; sie regt auch wichtige Fragen in Bézug auf die Isomerie an.

Ohne eine specielle Beschreibung meiner Versuche zu geben, erwähne ich nur, dass ich die zwischen dem Amylen und Diamylen liegenden Kohlenwasserstoffe nach wiederholtem Erwärmen mit Natrium durch fractionirte Destillation getrennt habe. Ich habe mich nicht mit ihrer Analyse und der Dampfdichtebestimmung begnügt. Da sich die benachbarten Kohlenwasserstoffe bei der Destillation leicht mischen, und man keinen bestimmten Siedepunkt erhält, und weil ich ferner nur wenig Substanz zur Untersuchung hatte, so habe ich von jedem Kohlenwasserstoff eine oder mehrere Verbindungen dargestellt und diese analysirt. Ausserdem habe ich gleiche Theile Amylen und Diamylen gemischt und gefunden, dass durch drei Destillationen dieses Gemisch vollständig in einen unter 50° und einen über 130° siedenden Theil getrennt werden kann; intermediäre Producte gab es nicht.

Da Faget unter den Destillationsrückständen des Amylalkohols Hexyl-(Caproyl-) und Heptyl-(Oenanthyl-) Alkohol gefunden hat, so konnte man glauben, dass das Hexylen C_6H_{12} und das Heptylen C_7H_{14}, welche sich unter den Kohlenwasserstoffen finden, nur durch Wirkung des Chlorzinks aus Spuren dieser, den Amylalkohol begleitenden Alkohole entstanden seien. Ich habe desshalb den Amylalkohol sorgfältig gereinigt und analysirt, immer aber damit die zwischen dem Amylen und dem Diamylen liegenden Kohlenwasserstoffe erhalten, nicht nur das Hexylen und Heptylen, sondern auch das Octylen C_8H_{16}.

Hexylen und *Hexylhydrür* sind in dem zwischen 60 und 70° übergehenden Theile enthalten; die gefundene Dampfdichte war 2,89 und 3,05, die berechnete ist 2,908. Das Hexylenbromür wurde durch Zutröpfeln kleiner Mengen Brom (bis zum Ueberschuss) zu dem in einer Frostmischung

abgekühlten Destillat erhalten, die Flüssigkeit durch Waschen mit Kali entfärbt, entwässert und dann destillirt; es ging anfangs Hexylhydrür über, dann stieg das Thermometer rasch auf 180° und was zwischen 190 und 200° destillirte, hatte die Zusammensetzung des Hexylenbromürs $C_6H_{12}Br_2$ zuletzt entwickelten sich Bromwasserstoffdämpfe.

Ferner wurden die angeführten Kohlenwasserstoffe in einem verschlossenen Gefässe mit überschüssiger concentrirter Lösung von Jodwasserstoffsäure erhitzt. Beim Destilliren ging anfangs Hexylhydrür über, dann stieg das Thermometer rasch auf 130° und darüber. Der gegen 150° destillirende Theil hatte die Zusammensetzung des Jodwasserstoffhexylen C_6H_{12}, HJ. Gegen Ende der Destillation traten stets Joddämpfe auf.

Das Jodwasserstoffhexylen gab mit Silberoxyd und Wasser, abgesehen von einer gewissen Quantität regenerirten Hexylens bei ungefähr 130° siedendes Hexylenhydrat C_6H_{12}, H_2O.

Ich muss hinzufügen, dass das Jodwasserstoffhexylen, welches ich direct durch Vereinigung von Wanklyn und Erlenmayer's Hexylen mit Jodwasserstoff dargestellt habe, zwischen 165 und 168° destillirte. Es ist daher möglich, dass hier ein Fall von Isomerie vorliegt. Im Allgemeinen schienen die Siedepunkte der Kohlenwasserstoffe, welche ich analysirte und deren Dampfdichte ich bestimmte, ein wenig unter den bis jetzt dafür angenommenen zu liegen; diess gilt auch von gewissen Hydrüren. Schorlemmer bestimmte den Siedepunkt des Amylhydrürs aus amerikanischem Steinöl zu 39 bis 40°; nach meinen mit Frankland übereinstimmenden Versuchen liegt er bei 28 bis 30° *). Es könnten daher diese zwei Hydrüre isomer sein. Diese Isomerie wäre eine rein physikalische, denn die Möglichkeit einer chemischen Isomerie, gegründet auf eine verschiedene Molecularanordnung würde sich schwer begreifen lassen, wenn es sich um zwei gesättigte Körper handelt,

*) Man kann bedeutende Mengen Amylwasserstoff und Amylen bei Einwirkung von Chlorzink auf Amylalkohol gewinnen, wenn man dieses Amylen bei niederer Temperatur mit Brom, und die durch Kali entfärbte und getrocknete Flüssigkeit destillirt. Das Amylhydrür geht zwischen 30 und 50° über; man erhitzt es mit Natrium und destillirt es abermals, es geht dann bei 28—30°, der grösste Theil bei 30° über.

Digitized by Google

in welchen alle freien Affinitäten des Kohlenstoffs durch Wasserstoff gesättigt sind.

Das aus dem Jodhydrat durch Destillation getrennte Hexylhydrür ging bei 60 bis 64° über, seine Zusammensetzung ist €_6H_{14}; gefundene Dampfdichte 2,84, berechnete 2,98.

Heptylen und *Heptylhydrür* sind in dem zwischen 85 und 95° siedenden Theile enthalten. Die Dampfdichte dieses Theiles wurde gleich 3,51 gefunden, die berechnete ist 3,427. Das daraus bereitete Heptylenbromür ging unter 20 Mm. Druck bei 110° über und gab der Formel $\text{€}_7H_{14}, Br_2$ nahezu entsprechende Zahlen. Das Heptylhydrür wurde vom Heptylen durch Destillation des Bromürs getrennt, es ging zuerst über, wurde aber nur in kleiner Quantität erhalten, da die Kolben, in welchen man diesen Theil der Kohlenwasserstoffe erhitzte, zweimal explodirten.

Octylen und *Octylhydrür* sind in dem zwischen 110 und 122° siedenden Theil in bedeutender Menge enthalten; gefundene Dampfdichte 4,03, berechnete 3,878. 35 Grm. dieses Productes wurden wie oben angegeben mit 50 Grm. Brom behandelt, und lieferten 62 Grm. eines Gemenges von Octylenbromür und Octylhydrür, welches durch Destillation bei 20 Mm. Druck getrennt wurde. Man unterbrach die Destillation, als das Thermometer 80° zeigte. Der bernsteingelbe Rückstand hatte die Zusammensetzung des Octylenbromürs $\text{€}_8H_{16}, Br_2$. Dasselbe kann in der Leere nicht ohne Zersetzung destillirt werden, es giebt mit alkoholischer Kalilösung Bromkalium und eine bromhaltige Flüssigkeit, deren Siedepunkt nicht constant ist.

Als 30 Grm. dieses Bromürs mit 38 Grm. essigsaurem Silberoxyd behandelt wurden, trat eine heftige Reaction ein; man fügte Aether zu und erhitzte während einiger Tage in verschlossenen Gefässen im Wasserbad. Die ätherische vom Quecksilber getrennte Flüssigkeit gab bei 240 bis 245° eine kleine Menge einer Flüssigkeit von der Zusammensetzung des Octylendiacetats, $\left.\begin{matrix}\text{€}_8H_{16} \\ (\text{€}_2H_3\Theta)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$. Sie lieferte mit Kali essigsaures Kali.

Das Octylhydrür vom Bromür durch Destillation in der

Leere getrennt ging nach dem Erhitzen mit Natrium bei 120°, bei abermaliger Destillation vollständig zwischen 110 und 130° über. Da es Octylen enthalten konnte wurde es bis zur Rothfärbung mit Brom behandelt und dann in der Leere destillirt; unter 20 Mm. Druck ging fast alles bei 60° über. Man erhitzte es abermals mit Natrium, dann destillirte der grösste Theil zwischen 115 und 118°; dieser hatte Zusammensetzung, spec. Gew., Dampfdichte und Siedepunkt des Octylhydrürs C_8H_{16}. Spec. Gew. 0,728 bei 0°, Dampfdichte 4,01, berechnet 3,947. Schorlemmer fand das spec. Gew. des Octyl- (Caproyl-) Hydrürs gleich 0,719 bei 17°, den Siedepunkt zwischen 119 und 120°.

Um diese physikalischen Beweise durch einen chemischen zu bestärken, behandelte ich das Hydrür mit Chlor und erhielt ein chlorirtes, gegen 167° siedendes Product von der Formel $C_8H_{17}Cl$.

Nonylen und *Nonylhydrür* sind in dem zwischen 135 und 150° siedenden Theile enthalten. Dampfdichte eines bei 140° übergegangenen Products, gefunden 4,54, berechnet 4,359. Das Nonylen wurde vom Hydrür nach Behandlung mit Brom durch Destillation in der Leere getrennt. Der Rückstand hatte genau die Zusammensetzung des Nonylenbromürs $C_9H_{18}Br_2$. Das gereinigte Nonylhydrür ging zwischen 134 und 137° über und hatte die Zusammensetzung C_9H_{20}; gefundene Dampfdichte 4,50, berechnete 4,432.

Diamylhydrür durch Zusatz von Brom in kleiner Menge zu in einem Frostgemisch abgekühltem Diamylen bereitet. Die rothe Flüssigkeit blieb eine Stunde lang in Eis stehen, wurde dann mit schwachem Kali gewaschen, darauf getrocknet und unter 20 Mm. Druck destillirt, wobei man alles vor 80° Uebergehende sammelte. Nachdem diese Flüssigkeit derselben Behandlung wie bei Reinigung des Octylhydrürs unterworfen worden war, überzeugte man sich, ob die Flüssigkeit sich durch einen Tropfen Brom, oder besser durch Bromdämpfe roth färbe, ein Beweis, dass sie nicht mehr Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} enthält. Bei der darauf folgenden Destillation begann sie bei 140° zu sieden, ein Drittel ging zwischen 140 und 155°, die zwei andern Drittel zwischen 150 bis 160° über; von diesem letztern Theil

Digitized by Google

destillirte das meiste zwischen 155 bis 157°. Seine Dichte ist 0,753 bei 0°. Die Zusammensetzung entspricht genau der Formel $Ȼ_{10}H_{22}$, die gefundene Dampfdichte ist 5,05, die berechnete 4,916.

Dabei sei übrigens bemerkt, dass der hier als Diamylhydrür beschriebene Körper denselben Siedepunkt, dieselbe Dampfdichte und bei 0° nahezu dasselbe spec. Gew. wie das Amyl $(Ȼ_5H_{11})_2$ hat. Es ist demnach die Frage ob das Diamylhydrür identisch oder isomer mit Amyl ist. Die Gegenwart anderer Hydrüre in diesem Gemenge von Kohlenwasserstoffen, veranlasste mich übrigens zur Annahme, dass dieser Körper wirklich ein Hydrür ist; ich habe ihn auch in ein bei 190 bis 200° siedendes Chlorür $Ȼ_{10}H_{21}Cl$ umgewandelt.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass bei Einwirkung von Chlorzink auf Amylalkohol zwei Reihen von folgenden Kohlenwasserstoffen entstehen.

Amylen	$Ȼ_5 H_{10}$	Amylhydrür	$Ȼ_5 H_{12}$
Hexylen	$Ȼ_6 H_{12}$	Hexylhydrür	$Ȼ_6 H_{14}$
Heptylen	$Ȼ_7 H_{14}$	Heptylhydrür	$Ȼ_7 H_{16}$
Octylen	$Ȼ_8 H_{16}$	Octylhydrür	$Ȼ_8 H_{18}$
Nonylen	$Ȼ_9 H_{18}$	Nonylhydrür	$Ȼ_9 H_{20}$
Diamylen	$Ȼ_{10}H_{20}$	Diamylhydrür	$Ȼ_{10}H_{22}$

Ich habe Grund zu glauben, dass diese Kohlenwasserstoffe nicht die einzigen sind und dass sich die Amylenreihe ohne Unterbrechung vom Diamylen bis zum Triamylen, ja vielleicht noch darüber hinaus fortsetzt. Von allen diesen Kohlenwasserstoffen habe ich aber nur einen zwischen dem Diamylen und Triamylen liegenden, durch fractionirte Destillation abgeschieden; er ging in grosser Menge zwischen 178 und 184° über und stimmte in Zusammensetzung und Dampfdichte ziemlich gut mit der Formel $Ȼ_{12}H_{24}$ überein.

Was die Bildung aller dieser Kohlenwasserstoffe anbelangt, so kann man annehmen, dass sie durch Einwirkung von Chlorzink auf höhere Alkohole entstehen, deren Dämpfe durch die Masse der Amyldämpfe mit fortgerissen werden.

Es wurde desshalb der Amylalkohol vor der Einwirkung des Chlorzinks sorgfältig gereinigt. Obwohl nun diese neuen Versuche immer noch eine kleine Menge zwischen

Digitized by Google

dem Amylen und dem Diamylen liegenden Kohlenwasserstoffe gaben, so würde ich doch die erwähnte Ansicht kaum aufgegeben haben, wenn nicht andere Betrachtungen mir eine andere Meinung beigebracht hätten.

Die Gegenwart von Hydrüren unter diesen Kohlenwasserstoffen und besonders die des Diamylhydrürs beweist deutlich, dass die Reaction complicirter ist, als man bisher annahm. Diese Hydrüre können sich nur in Folge einer Entziehung von Wasserstoff bilden, welche gewisse Amylenmoleküle erleiden, wie ich später zeigen werde. Daher ist die Annahme natürlich, dass bei der energischen Einwirkung des Chlorzinks auf Amylalkohol gewisse Amylenmoleküle zu Grunde gehen; die einen verlieren Wasserstoff, die andern spalten sich in einfachere Carbüre, wahre Trümmer, welche sich im Entstehungsmoment mit anderen Amylenmolekülen verbinden. So kann sich ein Molekül Amylen spalten in CH_2 und C_4H_8, welche durch Zusammentreten mit zwei anderen Molekülen Amylen C_6H_{12} und C_9H_{18} bilden können. Es ist bekannt, dass sich solche Erscheinungen bei vielen energischen Reactionen zeigen, wie bei der Einwirkung von Wärme auf gewisse Verbindungen; ich erinnere an die von Berthelot beobachtete Bildung verschiedener Kohlenwasserstoffe bei der trocknen Destillation relativ einfacher Verbindungen. Die energische Reaction des Chlorzinks auf den Amylalkohol ist bis zu einem gewissen Punkte den erwähnten energischen Reactionen vergleichbar.

Ferner schien es kaum glaublich, dass in dem bei 130° siedenden Amylalkohol eine wahrnehmbare Menge Octyl- und Nonylalkohol vorhanden sein sollte. Die Gegenwart von Nonylen in dem Kohlenwasserstoffgemenge ist besonders bezeichnend, denn streng genommen könnte das erhaltene Octylen auch Dibutylen sein. Es giebt übrigens noch eine dritte Annahme für die Entstehung der Kohlenwasserstoffe aus Amylalkohol und Chlorzink, dass sie sich nämlich durch Condensation ganzer Moleküle Amylen bilden, wie folgende Formeln zeigen:

Digitized by Google


6. $C_5H_{10} = 5 . C_6H_{12}$

7. $C_5H_{10} = 5 . C_7H_{14}$

8. $C_5H_{10} = 5 . C_8H_{16}$

9. $C_5H_{10} = 5 . C_9H_{18}$

10. $C_5H_{10} = 5 . C_{10}H_{20}$

Ich ziehe jedoch die Annahme der Entstehung durch Spaltung in einfachere Kohlenwasserstoffe und Zusammen treten dieser mit Amylen vor. Allerdings habe ich diese einfachen Kohlenwasserstoffe nicht gefunden, man kann aber annehmen, dass sich diese Trümmer im normalen Zustande leicht mit Amylen verbinden. In jedem Fall sieht man, dass die Bildung des Diamylens nur ein specieller Fall einer allgemeinen Neigung des Amylenmoleküls ist, in den Zustand einer gesättigten Verbindung überzugehen und dass dieser nicht vollständig Genüge geleistet ist durch Aufnahme der Moleküle nCH_2 sondern nur durch die Umbildung der Carbüre C_nH_{2n} in Hydrüre C_nH_{2n+2}. Die Entstehung dieser Hydrüre ist die Folge einer tieferen Zersetzung, einer Wasserstoffentziehung, welche gewisse Amylenmoleküle erleiden. Diese wasserstoffärmeren Moleküle verbinden sich und verdichten sich, um bei sehr hoher Temperatur siedende Carbüre zu bilden. Man findet in der That unter den letzten Destillationsproducten des Kohlenwasserstoffgemenges Körper von öliger Consistenz, welche weniger Wasserstoff enthalten als der Formel C_nH_{2n} entspricht. Die Analyse eines solchen, höher als Quecksilber siedenden Products gab C = 87,0, H = 13,1. Ich füge hinzu, dass die bei Destillation des Amylalkohols mit Chlorzink zurückbleibende Masse im allgemeinen schwarz ist, und dass der, aus dieser Masse und den Anhydrogeniden (*Lourenço*) ausgetretene Wasserstoff die Sättigung der Carbüre vollendet, so dass sie als Hydrüre auftreten können.

Bei meinen weiteren Versuchen über diesen Gegenstand beschäftigte ich mich zunächst mit der fractionirten Destillation des käuflichen Amylalkohols. Aus 6 Kilogrm. desselben trennte ich alles vor 128° Uebergehende, sammelte dann das zwischen 128 und 132° Siedende und setzte die Destillation bis 138° fort.

Der, die höheren Alkohole enthaltende Rückstand wog 120 Grm. Er wurde mit Kali im Sandbad bis zur Trockne destillirt und das Destillat während 2 Tage mit Kali auf 120° in verschlossenem Gefäss erhitzt. Von der auf diese Weise gereinigten Flüssigkeit konnten 30 Grm. einer zwischen 140 und 160° und 17 Grm. einer zwischen 160 und 210° siedenden Flüssigkeit gesammelt werden.

Der zwischen 140 und 160° siedende Theil hat nahe die Zusammensetzung des Hexyl- (Caproyl) Alkohol. Er enthielt 69,5 C und 13,4 H, berechnet 70,5 C und 13,7 H. Man konnte also von diesem rohen Amylalkohol ungefähr ½ p.C. Caproylalkohol gewinnen.

Die zwischen 128 und 132° übergegangene Flüssigkeit wurde 4 Tage hindurch mit Aetzkali gekocht, dann destillirt, das Product vom Wasser getrennt und aufs Neue destillirt. Zwischen 130 und 132° gingen 3010 Grm. einer Flüssigkeit über, die genau die Zusammensetzung des Amylalkohols besass.

	Gefunden.	Berechnet.
C	68,12	68,19
H	13,80	13,63

1 Kilogrm. dieses reinen Amylalkohols wurde 24 Stunden lang mit geschmolzenem Chlorzink digerirt und dann das Ganze destillirt. Das bei guter Abkühlung gesammelte Destillat wurde vom Wasser getrennt, abermals destillirt und das unter 50° Uebergehende abgeschieden. Das zwischen 50 und 130° Destillirende erwärmte man während 12 Stunden mit Natrium, wobei wegen des sich entwickelnden Wasserstoffs die ausgezogene Spitze des Ballons von Zeit zu Zeit geöffnet werden muss. Bei einer zweiten Destillation sammelte man das unter 53° Uebergehende und vereinigte es mit dem unter 50° übergegangenem Theil der Flüssigkeit; darauf gingen 28 Grm. zwischen 53 und 110° über. Diese wurden wieder 10 Stunden mit Natrium erwärmt und darauf 2 Mal destillirt; das erste Mal wurde der zwischen 55 und 85°, das zweite Mal der zwischen 55 und 75° Uebergehende gesammelt. Auf solche Weise erhielt ich nach 4 fractionirten Destillationen 135 Grm. eines zwischen 35 und 50° destillirenden Products, das zum grossen Theil aus

Digitized by Google

Amylen bestand und 8 Grm. einer bei 55 bis 75° siedenden, hauptsächlich aus Hexylen bestehenden Flüssigkeit. Die Menge des Hexylens beträgt demnach fast 6 p.C. des erhaltenen Amylens, und wenn man mit Berthelot seine Bildung dem Hexylalkohol zuschreiben wollte, so müsste der reine Amylalkohol fast 6 p.C. Hexylalkohol enthalten; ob wohl der rohe Amylalkohol nur ½ p.C. davon gab*).

Diess ist nicht sehr wahrscheinlich und es ist natürlicher anzunehmen, das Hexylen bilde sich durch Condensation der Amylenmoleküle oder durch Zerfallen gewisser solcher Moleküle und Zusammentreten der Trümmer mit anderen. In dem beschriebenen Versuche habe ich absichtlich so viel Chlorzink genommen, um die Reaction heftiger zu machen. Ich gebe nichts desto weniger zu, dass die Gegenwart anderer Alkohole im Amylalkohol eine gewisse Unsicherheit in die Erklärung bringt. Es ist in der That möglich, dass der aufs sorgfältigste gereinigte Amylalkohol Spuren anderer Alkohole enthält. Ich glaube aber nicht, dass aus diesen Verunreinigungen so beträchtliche Mengen anderer Kohlenwasserstoffe entstehen können.

Um mehr Licht über diese Frage, besonders über die Bildung der Homologa zu bringen, habe ich versucht, $ЄH_2$ oder $nЄH_2$ mit Amylen zu verbinden, indem ich ein Gemenge aus gleichen Aequivalenten sorgfältig gereinigten Amylalkohols und Holzgeist mit Chlorzink destillirte. Das mit Wasser gewaschene und mit Natrium behandelte Product gab bei abermaliger Destillation 35 Grm. zwischen 35 und 70° siedenden Amylens, und daraus wurde durch 4 Destillationen nur 3 Grm. eines zwischen 55 und 77° übergehenden Products erhalten; also nur 8,5 p.C. Der Versuch ist daher wenig beweisend. Bei Anwendung von gewöhnlichem Alkohol statt des Holzgeistes, und bei gleichem Verfahren erhielt ich zwischen 35 und 50° 40 Grm. Amy-

*) Bei dieser Schätzung ist vorausgesetzt, dass beide Kohlenwasserstoffe sich in proportionalen Mengen aus dem im Gemisch vorhandenen Hexyl- und Amylalkohol bilden; es scheint diess gerechtfertigt, denn man weiss, dass das Hexylen sich wie das Amylen verdichtet, und es ist natürlich anzunehmen, dass das Chlorzink auf den Hexylalkohol wie auf den Amylalkohol wirkt.

Digitized by Google

len und diese gaben 7 Grm. eines zwischen 80 und 105° siedenden Products; also 17,5 p.C. vom Amylen. Es scheint hierbei also eine gewisse Menge von Heptylen oder einem damit isomeren Körper durch Vereinigung von $€_2H_4$ mit $€_5H_{10}$ entstanden zu sein. Das zwischen 80 und 105° destillirende Product besitzt übrigens einen aromatischen Geruch, ganz verschieden von dem des Amylens. Nichts desto weniger ist das Resultat nicht so rein als man es wünschen könnte. Ich werde desshalb den Versuch unter veränderten Bedingungen wiederholen.

XXXV.
Zur Geschichte der polymeren Körper.

Von

Berthelot.

(Compt. rend. t. LVI, p. 1242.)

Die vorstehend beschriebenen Versuche von Würtz veranlassen mich zur Veröffentlichung verschiedener Beobachtungen, welche ich in den letzten Jahren über Amylen und damit polymere Körper gemacht habe.

1) Ich untersuchte zunächst, ob die Polymeren des Amylens direct von freiem Amylen deriviren, oder ob sie nur durch Metamorphose des Amylalkohols entstehen können. Zu dem Zwecke erhitzte ich reines Amylen und reines Chlorzink (das käufliche enthält Nitrate, die secundäre Erscheinungen veranlassen) in verschlossenem Gefäss auf 160° während 40 Stunden. Es entwickelten sich keine Gasblasen, das Amylen war aber umgewandelt worden in Diamylen und noch mehr condensirte Carbüre, deren Siedepunkt bis zur Dunkelrothgluth steigt. Diese Erscheinungen sind ähnlich den bei Einwirkung von Chlorzink auf Terebenthen von mir beobachteten.

Digitized by Google

2) Das Amylen lässt sich noch schneller in seine Polymeren umwandeln, wenn man es mit concentrirter Schwefelsäure mischt; es tritt grosse Wärmeentwickelung ein und bald eine Abscheidung zweier Flüssigkeitsschichten. Die untere davon enthält Schwefelsäure, Amylschwefelsäure (isomer mit der aus dem Gährungsalkohol entstehenden) und eine beständigere der Isäthionsäure analoge Säure. Im Augenblick des Verdünnens mit Wasser liefert sie unter anderen eine gewisse Menge condensirter Carbüre. Die obere Schicht enthält condensirte Carbüre und ein wenig verbundene Schwefelsäure, nach Art der im Weinöl enthaltenen. Bei der Destillation liefert diese Schicht Amylen und condensirbare Carbüre. Diese Thatsachen erklären die von Cahours bei Reaction von Schwefelsäure auf Amylalkohol erhaltenen Resultate.

3) Das bei Einwirkung von Chlorzink auf Amylalkohol entstehende Diamylen ist keine viel beständigere Verbindung als das Amylen. Es mischt sich beim Schütteln mit Schwefelsäure gleichfalls mit dieser unter Wärmeentwickelung und scheidet einen oben schwimmenden Theil ab, der aus condensirteren und weniger flüchtigen Carbüren, gemischt mit einer gewissen Menge unveränderten Diamylens besteht.

4) Diese verschiedenen Erscheinungen scheinen durch die beim Mischen mit Schwefelsäure stattfindende Wärmeentwickelung bedingt zu sein. Die Wärme wirkt so, dass sich der Kohlenwasserstoff verändert, und dass sich mehrere Moleküle zu einem vereinigen, gerade wie es nach meinen Versuchen der Fall ist, wenn man Terebenthen und Australen direct der Wirkung der Wärme unterwirft. Das Chlorzink wirkt ähnlich; durch seinen Einfluss treten nicht nur molekulare Condensationen ein, sondern auch zu einander complomentäre Erscheinungen der Hydrogenation und Deshydrogenation. Die einfachste dieser Erscheinungen ist die, in Folge deren das Terebenthen beim Erhitzen mit Chlorzink Wasserstoff entwickelt. Ich habe übrigens beobachtet, dass die Wärme allein diess auch zu thun vermag nur in viel höherer Temperatur.

Alle diese Erscheinungen sind sehr allgemein, sie kön-

Digitized by Google

nen nicht allein am Amylen, Caprylen, Terebenthen etc., sondern auch an einfacheren Carbüren beobachtet werden, wie diess die Bildung der Weinöle auf Kosten des mit Schwefelsäure oder Chlorzink behandelten Alkohols beweist, sowie die der condensirten Derivate des Propylens die erst über 300° flüchtig sind, und welche ich neben Alkohol beim Verdünnen der Lösung von Propylen in Schwefelsäure mit Wasser erhielt.

5) Bei keiner der erwähnten Reactionen habe ich zwischen dem Amylen und Diamylen stehende Carbüre auffinden können, vielleicht weil ich mit zu geringer Menge arbeitete. Nachfolgende Angaben zeigen, in welchen Mengen sich die neuen von Würtz beobachteten Carbüre aus Amylalkohol und Chlorzink bilden können.

Ungefähr 10 Kilogrm. bei 125—135° flüchtigen Amylalkohols gaben bei wiederholter Rectification:

3000 Grm. oder 30 p.C. Amylen und bis gegen 40° flüchtige Carbüre.

100 Grm. oder 1 p.C. zwischen 60 und 110° flüchtige Producte.

200 Grm. oder 2 p.C. zwischen 110 und 120° flüchtige Producte.

400 Grm. oder 4 p.C. zwischen 120 und 130° flüchtige Producte (hauptsächlich unveränderter Amylalkohol).

100 Grm. oder 1 p.C. Verlust während dieser Rectificationen.

3000 Grm. oder 30 p.C. zwischen 130 und 160° flüchtige Producte (Amylalkohol und Diamylen enthaltend).

2000 Grm. oder 20 p.C. (ungefähr) aus dem Alkohol abgeschiedenes Wasser.

1200 Grm. oder 12 p.C. über 160° flüchtige Producte und Verlust.

Man sieht, dass die bis 120° flüchtigen Producte, ausser Amylen, 3 p.C. nicht übersteigen. und dass sie noch eine gewisse Menge Amylalkohol enthalten.

Beachtet man nun ferner, dass es unmöglich ist, durch einfache Destillation ähnliche Flüssigkeiten vollständig zu trennen, die sich gegenseitig nach ihrer Dampfspannung folgen, wie z. B. die Destillation des mit Wasser gemischten

Digitized by Google

gewöhnlichen Alkohols beweist und erinnert man sich, dass der käufliche Amylalkohol Butylalkohol, $C_8H_{10}O_2$ (Würtz), Caproylalkohol, $C_{12}H_{14}O_2$, und Oenanthylalkohol, $C_{14}H_{16}O_2$ (Faget) enthält, also ein Gemisch ist das gleichfalls nicht bis über einen gewissen Grad hinaus, selbst wenn man bei bestimmten Temperaturen abdestillirt, getrennt werden kann, und berücksichtigt man endlich, dass die Analyse es nicht möglich macht, dergleichen Gemische zu erkennen, wenn die Menge der homologen Alkohole nicht einige Procente übersteigt, so kann man wohl mit Grund das Vorhandensein von 2—3 p.C. intermediärer Carbüre wie $C_{12}H_{12}$ und $C_{14}H_{14}$ in diesen Alkoholen annehmen. $C_{16}H_{16}$ ist wahrscheinlich Dibutylen, $(C_8H_8)_2$, aus dem Butylalkohol stammend und $C_{18}H_{18}$ Butylamylen $= C_8H_8, C_{10}H_{10}$ gleichzeitig von Butyl- und Amylalkohol herrührend etc. Dieser Schluss ist um so wahrscheinlicher, als sich dieselben molekularen Condensationen auch an Carbüren zeigen wie $C_{20}H_{16}$, welche nicht homolog mit ihren Polymeren sind.

6) Ich habe auch einige Versuche über Vereinigung des Diamylens mit Wasserstoffsäuren gemacht und in der That eine Salzsäureverbindung erhalten, die mir aber weniger beständig als die der normalen Carbüre $C_{2n}H_{2n}$ zu sein schien. Es ist wahrscheinlich, dass sich das Diamylen $(C_{10}H_{10})_2$ unter anderen von dem isomeren mit Aethylen homologen Carbür $C_{20}H_{20}$ durch gewisse Reactionen unterscheidet, durch die es sich unter Bildung von Amylenderivaten spaltet; ebenso unterscheidet sich der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{10}$, welchen Würtz durch Reaction von Zinkäthyl auf Allyljodwasserstoffäther erhielt und welchen er Amylen nannte, den ich aber lieber *Aethylpropylen* nennen möchte, vom wahren Amylen durch bestimmte Reactionen. Würtz hat durch seine sehr genauen Versuche über diesen Körper nachgewiesen, dass derselbe mit Jodwasserstoffsäure behandelt, unter anderen Aethyljodwasserstoffäther, C_4H_5J und das Jodhydrat eines Carbürs $C_{12}H_{12}$ liefern kann, welches ich als Dipropylen $(C_6H_6)_2$ betrachte. Die Bildung dieser zwei Körper, welche das wahre Amylen nicht liefert, stimmt ganz mit dem complexen Ursprung des Aethylenpropylens

Digitized by Google

überein; es bleibt aber noch übrig, die Bedingungen dieser Spaltung genauer zu untersuchen.

Aehnliche Erscheinungen werden sich ohne Zweifel zeigen, wenn man die Carbüre $C_{2n}H_{2n+2}$ d. h. die Grenzkohlenwasserstoffe genauer studiren wird. In der That diese Kohlenwasserstoffe, keineswegs unfähig einer Isomerie oder genauer einer Metamerie, müssen im Gegentheil die grösste Zahl dieser Fälle liefern, weil sie den Sättigungsgrad repräsentiren, zu welchem man auf verschiedenen Wegen gelangt, indem man einfachere Carbüre zu zweien, dreien etc. mit einander vereinigt.

XXXVIII.
Ueber die Destillation gemischter Flüssigkeiten und über die Reinheit des Amylalkohols.

Von

Berthelot.

(Compt. rend. t. LVII, p. 430.)

Der Ursprung der verschiedenen Kohlenwasserstoffe, welche man bei Einwirkung von Chlorzink auf den als Amylalkohol bezeichneten Körper erhält, hängt, wie diess schon Würtz (s. vorstehende Abhandlung p. 280) gezeigt hat, von der Reinheit desselben ab. Besteht nun diese Flüssigkeit zum grössten Theil aus Amylalkohol $C_{10}H_{12}O_2$, so ist es schwer, die Abwesenheit einiger Procente Caproylalkohol, $C_{12}H_{14}O_2$ oder Butylalkohol, $C_8H_{10}O_2$ darin nachzuweisen. Die Gegenwart von 6 p.C. Caproylalkohol würde aber genügen, die von Würtz aufgestellte Erklärung unwahrscheinlich zu machen. Nun kann aber weder durch Elementaranalyse, noch durch Bestimmung der physikalischen Eigenschaften nach dem jetzigen Stand der Wissenschaft

Digitized by Google

die Existenz eines solchen Gemenges nachgewiesen werden, wenn es sich um homologe Alkohole handelt. Da die Destillation das einzige von Würtz zur Trennung angewendete Verfahren ist, so habe ich die Destillation gemischter Flüssigkeiten einer genaueren Untersuchung unterworfen.

Ich wählte dazu neutrale Flüssigkeiten von nachgewiesener Reinheit, die ungleiches spec. Gew. und um 20—30° entfernte Siedepunkte hatten und mischte immer je zwei in solchen Mengen, dass die minderflüchtige in geringerer Quantität vorhanden war. Die fractionirte Destillation gab folgende Resultate.

1. Gemenge: 92 Gewth. Alkohol, 8 Wasser.

Siedepunkt des Alkohols	78°
„ „ Wassers	100°
Differenz	22°

	Gewicht.	Dichte bei 20°.
Ursprüngl. Gemisch	100	0,814
1. Product	2,8	0,811
2. „	15,2	0,814
3. „	65,7	0,814
4. „	7,4	0,818
Rest	1,5	0,821

Diese Resultate, welche mit denen von Saussure, Sömmering, Joss und Soubeiran übereinstimmen, zeigen, dass durch eine einfache Destillation keine wahre Trennung eines Gemisches von 92 Alkohol und 8 Wasser bewirkt wird; bei gewöhnlichem Druck und unter den gewöhnlichen Verhältnissen enthält die jeden Augenblick verdampfende Flüssigkeitsmenge beide Bestandtheile in demselben Verhältniss wie der flüssige Theil. Es ist also jede Trennung auf solche Weise unmöglich. Die nacheinander gewonnenen Destillate zeigen in ihrer Zusammensetzung und ihrer Dampfdichte dieselbe Beständigkeit der Eigenschaften, welche eine gut bestimmte Substanz charakterisiren. Handelte es sich um 2 homologe Alkohole wie der Amylalkohol und der Caproylalkohol, deren Zusammensetzung nur um 2 p.C. C und 0,1 p.C. H differirt, so würde die Analyse eine Zusammensetzung ergeben, die mit der des in grösserer Menge vorhandenen Körpers gleich wäre.

Digitized by Google

2. Gemisch: 92 Schwefelkohlenstoff und 8 völlig wasserfreier Alkohol.

Siedepunkt des Schwefelkohlenstoffs		48°
„ „	Alkohols	78°
	Differenz	30°

	Gewicht.	Dichte b. 20°.	Gewichtsmenge des Schwefelkohlenstoffs.
Ursprüngl. Gemisch	100	1,200	92
1. Product	8,0	1,194	91 (ber.)
Hauptproduct	—	1,195	91
Rest	4,5	1,257	99

Diese Zahlen setzen eine merkwürdige Thatsache ans Licht. Der Alkohol, d. h. die weniger flüchtige Substanz ist mit den ersten Producten übergegangen, während der Schwefelkohlenstoff, als der flüchtigere Theil fast rein zurückblieb, ganz entgegengesetzt den gewöhnlichen Annahmen. Ehe ich auf die Erklärung eingehe, will ich bemerken, dass wenn der Alkohol in geringerer Menge als 8 p.C. dem Schwefelkohlenstoff beigemischt wäre, er jedenfalls noch schneller in die flüchtigsten Producte übergehen würde, wäre er aber in grösserer Menge im Gemisch, so würde er sich in dem weniger flüchtigen Producte concentriren, entsprechend den gewöhnlichen Annahmen wie diess die dritte Versuchsreihe zeigt.

3. Gemenge: 88,6 Schwefelkohlenstoff, 11,4 Alkohol.

	Gewicht.	Dichte b. 23°.	Menge des Schwefelkohlenstoffs.
Ursprüngl. Gemisch	100	1,172	88,6
1. Product	3,8	1,184	90,0 (ber.)
Hauptproduct	—	1,189	90,5
Rückstand	3,8	0,958	45,0 (ber. u. gef.)

Vergleicht man diese Resultate mit den vorhergehenden so gelangt man zu der Ansicht, dass nothwendig ein Gemisch von Schwefelkohlenstoff mit Alkohol existiren muss, in welchem der Alkohol im Destillat in derselben Menge vorhanden ist wie im Retortenrückstand. Dieses Gemenge wird sich wie eine homogene Substanz verhalten und durch Destillation unter gewöhnlichem Druck nicht getrennt werden können.

Ein derartiges Gemenge erhält man aus 91 Gewichtsth.

Digitized by Google

Schwefelkohlenstoff und 9 Alkohol, es siedet bei 43—44° bis zum Ende der Destillation.

4. Gemisch: 90,9 Schwefelkohlenstoff, 9,1 Alkohol.

	Gewicht.	Dichte b. 23°.	Menge des CS_2.
Ursprüngl. Gemisch	100	1,189	90,9
1. Destillat.	6,3	1,189	90,9
Hauptdestillat	—	1,189	90,9
Rückstand	5,4	1,177	89,4

Diese Erscheinungen erklären sich aus rein physikalischen Verhältnissen. Wenn man ein Gemenge aus zwei Flüssigkeiten unter einem gewissen Druck sieden lässt, so verflüchtigen sich beide und zwar in Gewichtsmengen, welche sich verhalten wie die Producte aus ihrer Dampfdichte in ihre unter den Versuchsbedingungen herrschende Spannung. Wollen wir als Beispiel Schwefelkohlenstoff und Alkohol wählen und der Einfachheit halber annehmen, beide Flüssigkeiten wirkten nicht auf einander und behielten ihre theoretische Dampfdichte; ihre vereinigte Spannung würde dem Luftdruck bei 40° das Gleichgewicht halten, nun ist nach Regnault

die Tension des Schwefelkohlenstoffs bei 40° gleich	61,8
„ „ „ Alkohols „ „ „	13,4
	75,2

Die Gewichte der verdampfenden Flüssigkeiten würden sich verhalten wie die Producte aus Tension in die Dampfdichte (76 und 46) d. h. 7,7 : 1. Die Zusammensetzung des destillirten Theils würde daher sein: 88,5 Schwefelkohlenstoff und 11,5 Alkohol oder mit anderen Worten: war ein Gemenge von 88,5 Sulfür und 11,5 Alkohol gegeben, und wirkten beide Körper nicht aufeinander ein, so würde bei Destillation desselben unter gewöhnlichem Druck der verdampfende Theil dieselbe Zusammensetzung wie der flüssige Rückstand haben. Wäre weniger als 11,5 p.C. Alkohol vorhanden, so würde aller Alkohol mit dem ersten Destillat übergehen und zuletzt reiner Schwefelkohlenstoff zurückbleiben; wäre dagegen mehr als 11,5 Alkohol da, so würde aller Schwefelkohlenstoff zuerst gemengt mit 11,5 Alkohol und zuletzt reiner Alkohol überdestilliren.

So ist es aber in der Wirklichkeit nicht, weil beide

Digitized by Google

Flüssigkeiten auf einander einwirken, wie aus ihrer gegenseitigen Löslichkeit und der Abnahme der Gesammtspannung ihrer Dämpfe hervorgeht (Regnault und Magnus). Dieser Einfluss vermindert die individuelle Spannung jeder einzelnen Flüssigkeit nach einem noch unbekannten Gesetz, von dem man nur weiss, dass es abhängig ist von der Zusammensetzung des Gemisches und dass darnach die Spannung der in geringerer Menge vorhandenen Flüssigkeit in stärkerem Verhältniss abnimmt. Daher rührt auch die fortschreitende und ununterbrochene Erhöhung des Siedepunktes eines Gemenges, sobald die Menge der weniger flüchtigen Flüssigkeit überwiegend zu werden anfängt und desshalb ist auch eine gewisse Menge des weniger flüchtigen Antheils in allen Destillaten enthalten. Die obigen Versuche zeigen dass für ein Gemenge aus Schwefelkohlenstoff und Alkohol die Erscheinungen denselben Gesetzen folgen, als wenn die Körper nicht aufeinander einwirkten, denn die Menge des Alkohols in dem durch Destillation unter gewöhnlichem Druck nicht trennbaren Gemisch ist gleich 9 p.C., eine Zahl welche von der unter Vernachlässigung der gegenseitigen Einwirkung berechneten Zahl 11,5 wenig abweicht.

Man kann also zwei neutrale Flüssigkeiten, deren Siedepunkte um 20—30^0 auseinanderliegen, und welche in solchem Verhältniss gemischt sind, dass die Mengen der weniger flüchtigen bis auf 8 oder 10 p.C. steigt durch Destillation unter gewöhnlichem Druck häufig nicht oder am Ende gar nicht trennen. In den angeführten Fällen existirt in der Nähe dieser Verhältnisse ein Gemenge, in welchem der verdampfende Theil dieselbe Zusammensetzung wie der flüssige hat und welches sich als homogene Substanz verhält. Diese Thatsachen scheinen besonders auf ein Gemenge zweier homologer Alkohole anwendbar zu sein, um so mehr, als ihre Dampfdichten weniger verschieden sind und der Unterschied der Kochpunkte kleiner ist als bei Schwefelkohlenstoff und Alkohol. Wenn Würtz zu Ende der Destillation des Amylalkohols 0,5 p.C. Caproylalkohol abscheiden konnte, so stellte sein Amylalkohol ein Gemisch dar, das noch ziemlich weit von der Grenze entfernt war bei welcher durch

Digitized by Google

Destillation keine Trennung mehr bewirkt werden kann. Beachtet man, dass die Dampfdichten beider Alkohole fast gleich und dass die Differenz ihrer Siedepunkte kaum halb so gross ist wie bei Schwefelkohlenstoff und gewöhnlichem Alkohol, so kommt man zur Annahme, dass der weniger flüchtige Theil wohl 10—15 p.C. betragen haben könne.

In Bezug auf die verschiedenen Angaben Berthelot's macht E. J. Maumené (Compt. rend. t. LVII, p. 955) folgende Mittheilungen.

Die Gegenwart einer sehr kleinen Menge einer fremden Substanz bedingt oft eine Modification der Resultate, welche der von Berthelot angegebnen Theorie allen praktischen Werth nimmt.

Ein sehr auffallendes Beispiel für die Schwierigkeiten, welche sich darbieten können, liefert ein Gemenge von Alkohol und Terpentinöl. Etwas über 76° ist nach Regnault die Spannung des

Alkoholdampfes	702 Mm.
Terpentinöldampfes	58 „
	760 Mm.

Nach der Theorie sollten sich nun die Gewichte der Destillate verhalten wie die Producte aus den Spannungen und den Dampfdichten also wie 46 : 136 oder wie 1 : 4,1. Also müsste ein durch Destillation unter gewöhnlichem Druck nicht trennbares Gemenge bestehen aus:

Alkohol	80,36
Terpentinöl	19,64
	100,00

Ein an Terpentinöl reicheres Gemenge müsste demnach zu Anfang der Destillation eine Flüssigkeit liefern, deren Zusammensetzung der berechneten sehr nahe käme; der Versuch giebt aber ganz andere Resultate, wenn sich durch den Einfluss der Luft in dem Terpentinöl nur eine sehr kleine Menge Colophonium gebildet hat.

Der sogen. flüssige Wasserstoff des Handels ist ein Gemenge aus 64 Vol. Alkohol und 36 Vol. Terpentinöl, er hat bei 9,8° das spec. Gew. 0,83267 und siedet unter 0,764 M. Druck (corrig.) bei 82°.

Digitized by Google

Als eine solche Flüssigkeit kurz nach ihrer Bereitung anfangs im Wasserbad (1—6.) dann über freiem Feuer (7. Destillat) destillirt wurden, ergaben sich folgende Zahlen:

	Siedepunkt.	Dichte b. 10°.	Berechn. Menge des Terpentinöls
1. Destillat	82,0— 83,0	0,824	38,67
2. „	83,0— 83,5	0,824	38,67
3. „	83,5— 83,9	0,823	37,33
4. „	83,9— 84,6	0,822	36,00
5. „	84,6— 85,1	6,818	30,67
6. „	85,1— 96,4	0,809	18,67
7. „	158,0—170,0	0,864	98,24

Maumené hat auch noch andere Fälle beobachtet keiner ist aber so auffallend wie der beschriebene. Er schliesst aus dieser Thatsache:

1) dass die theoretische Regel welche für zwei reine an der Luft unveränderliche Flüssigkeiten gilt, nicht anwendbar ist wenn sich eine der Flüssigkeiten selbst nur sehr wenig verändert.

2) dass die Regel auch nicht auf drei Flüssigkeiten anwendbar ist, die dritte kann als fremder Körper betrachtet werden.

3) dass die fractionirte Destillation in jedem speciellen Falle für sich studirt werden muss; sie gestattet oft, wie man längst weiss, regelmässige Trennungen, bietet aber in manchen Fällen unvorhergesehene und unüberwindliche Hindernisse dar, wie diess der angeführte Versuch deutlich zeigt.

4) Dass die Schlüsse Berthelot's nicht in der Weise, wie er es gethan, auf die Arbeit von Würtz angewendet werden können.

Berthelot entgegnet hierauf (Compt. rend. t. LVII, p. 985) Maumené scheine ihn nicht richtig verstanden zu haben. Berthelot wollte keine genaue Regel für die Destillation gemischter Flüssigkeiten geben, sondern die Chemiker nur aufmerksam machen auf physikalische Erscheinungen, welche bei dieser Art von Destillation auftreten und welche eine mehr oder weniger vollständige Trennung

Digitized by Google

beeinträchtigen können. Er habe gezeigt wie aus einem Gemisch zweier Flüssigkeiten beide zugleich in einem Gewichtsverhältniss verdampfen, das gleich ist dem Product aus Dampfdichte in die unter den Versuchsbedingungen vorhandene Spannung; diess sei der einfache Ausdruck der Thatsache und er habe ferner angeführt, dass sich der Werth dieses Products ändere, wenn die Flüssigkeiten aufeinander einwirken, indem sich die Tension jeder der beiden Flüssigkeiten nach einem unbekannten Gesetze verringert, das aber abhängt von der Zusammensetzung des Gemenges.

Das von Maumené angeführte Beispiel unterstütze sogar diese Angaben, denn es scheine zu beweisen, dass ein unter gewöhnlichem Druck durch Destillation nicht zu trennendes Gemenge aus Alkohol und Terpentinöl existire, das 38 p.C. (Vol.?) des weniger flüchtigen Bestandtheils enthalte, obwohl die Differenz der Siedepunkte beider Flüssigkeiten sogar 80^0 beträgt. Leider hat aber Maumené seine Versuche nicht mit reinem wasserfreien Alkohol und physikalisch homogenem Terpentinöl gemacht, sondern mit wasserhaltigem Alkohol (auch käuflicher sogenannter absoluter Alkohol enthält Wasser) und mit gewöhnlichem Terpentinöl, einem Gemenge mehrerer verschiedener flüchtiger Kohlenwasserstoffe, sauerstoffhaltiger flüchtiger Substanzen und fester Körper, wie Colophonium.

XL.

Ueber Chlor- und Bromthalliumäther.

J. Nicklès (Compt. rend. t. LVIII. p. 537) hat seine Arbeiten über die Verbindungen verschiedener Brommetalle mit Alkohol und Aether (s. d. J. LXXXIII, p. 259 und LXXXVII, p. 235) auch auf das Thallium ausgedehnt und auch mit diesem Metalle derartige Verbindungen erhalten.

Wenn man einen Chlorstrom in Aether leitet der über Thallium oder noch besser über dem Chlorür TlCl steht,

Digitized by Google

so lösen sich diese sehr leicht und bald enthält der Ballon nichts als eine klare Flüssigkeit. Hat man waserfreien Aether in genügender Quantität angewendet so bilden sich im Ballon zwei Schichten, wovon die untere den neuen Aether neben anderen Chlorsubstitutionsproducten enthält. Die Verbindung des wasserfreien Aethers mit dem Chlorür Tl_2Cl_3 geht direct nicht vor sich, selbst nicht beim Erhitzen auf 100° in verschlossener Röhre.

In diesem Zustande raucht der Aether an der Luft unter Ausstossung von viel ClH, löst sich nur sehr wenig in Aether und Wasser, leicht aber in Salzsäure und in Alkohol. Er ist nicht flüchtig, beim Entzünden hinterlässt er Chlorthallium und Kohle und giebt reichlich Chlorwasserstoffgas. Er wurde gereinigt durch Destillation im Wasserbade im Kohlensäurestrom. Es entwickeln sich Ströme von Chlorwasserstoff und neben Aether verdichten sich auch die chlorirten Producte desselben, während die gesuchte Verbindung als Rückstand bleibt.

Dieser Rückstand ist löslich in Aether und Wasser in Folge eines gewissen Gehaltes an verdichteter Chlorwasserstoffsäure; er ist auch sehr sauer und braust mit kohlensauren Alkalien auf, ein Ueberschuss von letzteren fällt daraus braunes Oxyd TlO_3; auch schweflige Säure zersetzt den Aether unter Bildung von TlCl.

Die Analyse führte zu der Formel:



$$Cl_3Tl, 2(C_4H_5O)ClH + 2 . HO.$$

Das Wasser ist jedenfalls durch die Salzsäure zurückgehalten worden, die bekanntlich den Wasserdampf sehr stark verdichtet.

Diese Zusammensetzung ändert sich vollständig beim Lösen des Aethers in wässerigen Chloralkalien, die Flüssigkeit giebt beim Verdampfen krystallisirte Doppelchlorüre.

Der *Bromthalliumäther*, $Br_3Tl, 3(C_4H_5O)$ hat im Allgemeinen die Eigenschaften des vorigen. Das Thallium löst sich nur langsam in Brom, bei Gegenwart von Aether geht die Lösung aber rasch vor sich, es bilden sich ebenfalls

Digitized by Google

zwei Schichten, wovon die untere rauchende den Aether enthält. Er ist nicht flüchtig und giebt beim Erhitzen einen in gelben Nadeln krystallisirenden Rückstand von Bromthallium. Der Aether entsteht sehr rasch durch Zusammenbringen von Bromthallium, Brom und Aether; er löst sich in Bromalkalien und bildet damit folgende Verbindungen:

$Br_3Tl, BrNH_4 + 4.HO$, rhombische Tafeln

$Br_3Tl, BrNH_4 + 8.HO$, Nadeln.

Beide Salze schmelzen in ihrem Krystallwasser unter 100°, fixe Alkalien fällen daraus TlO_3, schweflige Säure fällt das Thallium als TlCl.

Der *Jodthalliumäther* zeigt, wenn er existirt, wenig Beständigkeit. Wenn man Thallium mit Jod und Aether behandelt so entsteht eine braune Lösung aus der sich nach und nach Nadeln von TlJ_3 ausscheiden, die sehr löslich in Aether sind und überschüssiges Jod enthalten. Dasselbe Jodür entsteht beim Digeriren von Thallium, Jod und einem Jodalkali mit Alkohol und wandelt sich hierbei in ein Doppeljodür um. Die Ammoniakverbindung z. B. bildet rhombische rothe Tafeln, die isomorph mit der oben angeführten Chlorverbindung zu sein scheinen; sie schmelzen nicht in der Wärme, schwärzen sich und verlieren ausser sämmtlichem Wasser auch Jod unter Zurücklassung von TlJ.

Der Verf. ist damit beschäftigt, auch die entsprechenden Fluorverbindungen darzustellen, wie z. B. die Verbindung $FH, FTl + 2.HO$ durch Behandlung von Thallium mit Fluorwasserstoffsäure und daraus durch Erwärmen die Verbindung FTl.

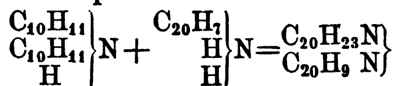
Digitized by Google

XLI.

Ueber die Chinolin- und Leukolin-Reihe.

Bei der Bereitung des Amyl-Lepidyl-Ammonium-Jodids (s. dies. Journ. LXXXIII, 189) ist Gr. Williams auf einige bemerkenswerthe secundäre Reactionen gestossen (Journ. Chem. Soc. [2] I, p. 375, Novemb.).

Während man das Lepidin mit Jodamyl behandelt, bildet sich eine braune syrupdicke Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Kocht man sie mit Wasser wiederholt aus, so löst sie sich grösstentheils auf und in der Lösung finden sich die Jodide der Ammoniumbasen, unter denen Pelamin. Durch längere Destillation mit Alkalien erhält man Wasser und ein Oel, welches letztere sich fast ganz in Salzsäure löst. Die salzsaure Lösung bildet eingedampft zwei Schichten, eine untere wässerige gesättigte Lösung eines Salzes auf welcher obenauf dasselbe Salz als ein Oel schwimmt und dieses erstarrt beim Erkalten zu einer paraffinähnlichen Masse. Wird dieses Salz mit Alkali destillirt, so geht eine Base über, die mittelst Kalihydratstücken getrocknet bei 275° C. siedet, erfrischend riecht, nahezu farblos ist und aus $C_{40}H_{32}N_2$ besteht. Diese Formel ist aber, wie weitere Versuche ergeben, zusammengesetzt aus Biamylamin und Lepidin



$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_{20}H_7\\H\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}C_{20}H_{23}N\\C_{20}H_9\ N\end{matrix}\right\}$$

Die Dampfdichte des *Lepamins* — so nennt der Verf. vorläufig diese Base — ergab sich zu 10,40 (berechnet 10,38).

Das salzsaure Salz $C_{40}H_{32}N_2, 2.HCl$ schmilzt unter 100°, löst sich nur spärlich in Wasser und darf nur völlig trocken erhitzt werden. Fügt man zu der wässerigen Lösung desselben Platinchlorid, so fällt ein pechähnlicher Niederschlag zu Boden, die Lösung wird allmählich grün und setzt schliesslich ein olivengrünes Pulver ab. Das Filtrat davon, klar und gelb, wird über Schwefelsäure wieder grün. War aber

Digitized by Google

die Lösung zuvor mit viel starker Salzsäure vermischt, dann bringt Platinchlorid sogleich einen klebrigen gelben Niederschlag hervor, den man mit Wasser durchkneten und so auswaschen kann. Ueber Schwefelsäure und schliesslich im Wasserbad getrocknet löst sich dieses Platinsalz fast völlig in Alkohol, zum Beweis, dass kein Lepidindoppelsalz ihm beigemischt ist. Geglüht liefert es Zahlen, die mit der Formel $C_{40}H_{32}N_2, 2.HCl + PtCl_2$ gut übereinstimmen.

Goldchlorid bringt in der Lösung des chlorwasserstoffsauren Salzes einen chocoladebraunen Niederschlag hervor, der bald hellgrün wird und mit grüner Farbe in Alkohol sich löst.

In starker Salpetersäure löst sich die Base mit rother Farbe, und bei Zusatz von Wasser scheidet sich ein rothes Oel aus (wahrscheinlich ein Nitroproduct).

Mit Jodäthyl in zugeschmolzener Röhre erhitzt, liefert die Base einen Syrup, der mit Kali destillirt eine flüchtige, leicht in Salzsäure lösliche Base giebt, deren Salz schwer zu krystallisiren scheint.

Da die isomeren Basen aus dem Kohlentheer und dem Cinchonin wesentliche Verschiedenheiten darbieten, so schlägt der Verf. eine neue Benennung derselben vor, und zwar stellen sich beide Reihen dann so:

aus dem Kohlentheer.		aus Cinchonin.	
Leukolin	$C_{18}H_7N$	Chinolin	$C_{18}H_7N$
Iridolin	$C_{20}H_9N$	Lepidin	$C_{20}H_9N$
Kryptidin	$C_{22}H_{11}N$	Dispolin	$C_{22}H_{11}N$

Aus der Chinolinreihe hat der Verf. die Platinsalze zweier neuer Basen erhalten, die er jetzt näher untersucht, nämlich von $C_{26}H_{15}N$ und $C_{28}H_{17}N$.

Digitized by Google

XLII.

Umwandlung der Blausäure in Methylamin.

Die Versuche, welche Mendius über die Verwandlung von Nitrilen in Aminbasen machte (s. dies. Journ. LXXXVIII, 304) hat H. Debus (Journ. Chem. Soc. [2] I, p. 249) in etwas anderer Weise wiederholt und ist zu demselben Resultat gelangt. Die vorliegende Mittheilung beschäftigt sich zunächst nur mit der Umwandlung der Blausäure in Methylamin und hieran knüpft der Verf. eine Reihe theoretischer Betrachtungen über die Aufstellung rationeller Formeln und die dabei zu Grunde zu legenden Principien.

Die Verwandlung der Blausäure in Methylamin gelang dem Verf. leicht, indem er durch ein Gemisch von gleichen Theilen Cyankalium und Schwefelsäure, welche zuvor mit etwa ihrem fünffachen Gewicht Wasser verdünnt war, einen Strom Wasserstoff leitet und das Gemisch von Wasserstoff und Blausäure durch ein leeres Gefäss, ein Chlorcalciumrohr und ein bis 110° C. erwärmtes Rohr voll Platinmohr leitete. An dieses schloss sich ein Liebig'scher Kaliapparat, mit verdünnter Salzsäure gefüllt, an. Unter Wärmeentwickelung füllte sich das Rohr des Platinmohrs alsbald mit dicken weissen Nebeln und ölige Tropfen rannen bis ins Liebig'sche Verdichtungsrohr. Bald aber hörte die chemische Wirkung auf, weil das Platinschwarz mit verdichteten Stoffen überkleidet war und wäre dies nicht der Fall gewesen, so würde diese Methode die ausgiebigste und schnellste für die Darstellung des Methylamins sein.

Das in der Salzsäure, die stark nach Blausäure roch, Verdichtete bestand aus Methylamin, woraus das Hydrochlorat durch Abdampfen gewonnen und das Platindoppelsalz dargestellt und analysirt wurde.

Der in dem Platinmohr verdichtete Antheil gab mit Wasser ausgezogen und verdunstet lange hellbraune Prismen von *Methylamin-Platincyanür* die sich sehr leicht in Wasser lösten und durch Kupferchlorid in Kupferplatincyanür und salzsaures Methylamin zerlegten. Beide Bestand-

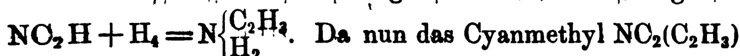
Digitized by Google

theile wurden genau analysirt, ihre Identität festgestellt und daraus die Formel $PtCy + C_2H_5NCy$ abgeleitet, indem man aus dem Kupferplatincyanür das Platin und aus dem salzsauren Methylamin, welches in Platindoppelsalz übergeführt wurde, das Methylamin berechnete.

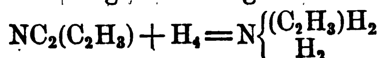
Die Gleichung für die Entstehung der Aminbase ist also diese $C_2NH + 4.H = C_2H_5N$.

Von dem Methylamin bindet sich ein Theil an Cyanwasserstoff und dieses entweicht theils mit dem Wasserstoff, theils zersetzt es sich mit dem Platin in Wasserstoff und Methylamin-Platincyanür.

Erwägt man die Entstehung des Methylamins aus Blausäure mit Bezug auf die Formeln, so ist es einleuchtend, dass der Kohlenstoff der letzteren zunächst so viel Wasserstoff aufnimmt, um das Methylradical zu bilden, dann weiterhin so viel als zur Bildung der Aminbase nöthig ist:

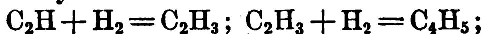


$NC_2H + H_4 = N\begin{cases}C_2H_3\\H_2\end{cases}$. Da nun das Cyanmethyl $NC_2(C_2H_3)$ auf analoge Weise in Aethylamin übergeht, so muss auch für letzteres die analoge Formel gelten

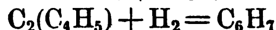


$$NC_2(C_2H_3) + H_4 = N\begin{cases}(C_2H_3)H_2\\H_2\end{cases}$$

u. s. w. für alle Cyanüre, d. h. die Alkoholradicale höherer Glieder homologer Reihen entstehen, aus den nächst niederen durch Addition von H_2 zu dem seines Stickstoffs entledigten Cyanür der niederen Reihe

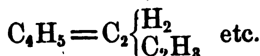


$$C_2H + H_2 = C_2H_3;\ C_2H_3 + H_2 = C_4H_5;$$



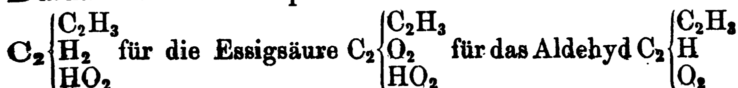
$$C_2(C_4H_5) + H_2 = C_6H_7$$

u. s. w. oder was auch sonst von anderer Seite ausgesprochen ist durch Substitution von 1 At. Methyl an die Stelle von 1 At. H in dem nächst niederen Radical:

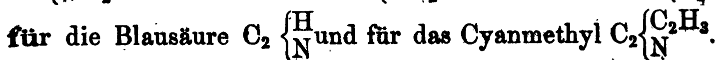


$$C_4H_5 = C_2\begin{cases}H_2\\C_2H_3\end{cases} \text{ etc.}$$

Darnach ist die entsprechende Formel für den Alkohol



$C_2\begin{cases}C_2H_3\\H_2\\HO_2\end{cases}$ für die Essigsäure $C_2\begin{cases}C_2H_3\\O_2\\HO_2\end{cases}$ für das Aldehyd $C_2\begin{cases}C_2H_3\\H\\O_2\end{cases}$



für die Blausäure $C_2\begin{cases}H\\N\end{cases}$ und für das Cyanmethyl $C_2\begin{cases}C_2H_3\\N\end{cases}$.

Digitized by Google

Gerhardt und Williamson's typische Formeln sind davon wesentlich verschieden. Diese stützen sich auf gewisse numerische Beziehungen und bilden zwar im Vergleich mit der alten Systematik, die blos nach qualitativen Unterscheidungen classificirte, einen bedeutenden Fortschritt. Aber sie sind immer nur relative Formeln für die rationelle Zusammensetzung eines Körpers, insofern sie die letztere nur mit Rücksicht auf *gewisse* Zersetzungsproducte, nicht auf alle feststellen. Denn da die doppelte Zersetzung einer Verbindung je nach dem Angriff durch verschiedene Agentien eine verschiedene sein kann, so sind die verschiedenen Producte davon der Ausdruck für die verschiedene Anordnung der Atome in dem einen wie in dem andern Falle, d. h. es kann eine und dieselbe Verbindung mehre rationelle Formeln bekommen. Die *wirkliche Anordnung* der Atome in einer Verbindung kann aber doch nur durch *eine* rationelle Formel ausgedrückt sein. Diese Anforderung leisten nun nach dem Verf. die von ihm, Kolbe und Frankland u. A. angewendeten Formeln. Es erklärt z. B. die Formel der Essigsäure $C_2\begin{cases}C_2H_3\\O_2\\HO_2\end{cases}$ die Verwandlung derselben in Cyanmethyl, Sumpfgas etc. und ihre Entstehung aus Cyanmethyl oder aus Kohlensäure und Natriummethyl.

XLIII.

Verwandlung der Brenzweinsäure in Milchsäure.

Die der Zusammensetzung nach mit der Glyoxylsäure homologe Brenzweinsäure hat H. Debus (Journ. Chem. Soc. [2] I, 260) derselben Reaction unterworfen, vermöge deren die Glyoxylsäure in Glykolsäure übergeht, um zu sehen ob eine analoge Zersetzung eintritt. Wenn dies zu erwarten war, so musste aus der Brenzweinsäure Milchsäure

Digitized by Google

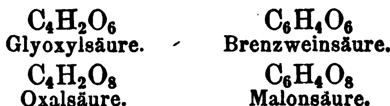
entstehen $\underset{\text{Brenzweins.}}{2.C_6H_4O_6} + 2.Zn = \underset{\text{brenzweins. Zinkox.}}{C_6H_3ZnO_6} + \underset{\text{milchs. Zinkox.}}{C_6H_5ZnO_6}$. In der That bildet sich ein Salz von der Zusammensetzung des milchsauren Zinkoxyds. Der Versuch wurde in folgender Weise angestellt.

Das durch trockne Destillation der Weinsäure erhaltene saure Product rectificirte man und fing die Antheile bis 130° C., von da bis 160 und von da bis 170° C. für sich auf. Jede derselben kann zur Bereitung der Milchsäure dienen.

Der zwischen 130 und 160° C. übergegangene Theil bestand aus Essigsäure und Brenzweinsäure, entwickelte mit Zink Wasserstoff, aber verhältnissmässig nur wenig, bei 100° vollendete sich die Reaction allmählich. Nach einigen Tagen ruhigen Stehens wurde die mit Wasser verdünnte Lösung vom Zink und einer weissen gallertartigen Masse abfiltrirt. Das Filtrat, durch Schwefelwasserstoff von Zink befreit, gab verdampft einen sauren Syrup der mit Marmor abgesättigt ein durch Alkohol fällbares und aus Wasser nur schwer krystallisirendes Kalksalz lieferte. Dieses schoss schliesslich an der Luft in nadelförmigen Krystallgruppen an und hatte die Zusammensetzung $C_6H_5CaO_6 + 5.\dot{H}$.

Trotz der völligen Uebereinstimmung mit der Formel des milchsauren Kalks ist der Verf. doch zweifelhaft, ob es nicht blos eine der Milchsäure isomere ist. Denn das Salz hat eine von der des milchsauren Kalks abweichende Löslichkeit: 1 Th. löst sich bei 21° C. in 14,8 Th. Wasser, während der milchsaure Kalk nach den Lehrbüchern nur 9,5 Th. Wasser bedarf.

Man darf also die Glyoxylsäure und Brenzweinsäure als homolog ansehen und die Malonsäure verhält sich in der Zusammensetzung zur Brenzweinsäure wie die Oxalsäure zur Glyoxylsäure:



$C_4H_2O_6$ Glyoxylsäure.	$C_6H_4O_6$ Brenzweinsäure.
$C_4H_2O_8$ Oxalsäure.	$C_6H_4O_8$ Malonsäure.

Digitized by Google

XLIV.

Ueber die chemische Constitution des Narcotins und seiner Zersetzungsproducte.

Die seit Wertheim's und Hinterberger's Untersuchungen schwankend gewordene Formel des Narcotins und die später nicht weiter geprüfte Ansicht von der Existenz mehrer homologer Narcotine haben A. Matthiessen und G. C. Foster zur Wiederaufnahme der Untersuchungen des Narcotins bewogen (Journ. Chem. Soc. [2] I, 342).

Die Analyse von sechs Proben Narcotin, aus sechs verschiedenen Opiumsorten bereitet, gab das Resultat, dass das Alkaloid eben so wohl aus $C_{44}H_{23}NO_{14}$ bestehen könne, als aus $C_{46}H_{25}NO_{14}$, wie es Blyth und Wöhler seit 1844 angenommen haben, dafür sprechen die Zahlen:

	Berechnet nach $C_{44}H_{23}NO_{14}$.	Gefunden.	Berechnet nach $C_{46}H_{25}NO_{14}$.
C	63,92	63,78	64,63
H	5,57	5,76	5,85
N	3,39	3,32	3,28
O	27,12	27,14	26,24

Die Verf. haben sich für $C_{44}H_{23}NO_{14}$ entschieden, als besser mit dem Kohlenstoffgehalt zusammentreffend, und halten dafür, dass es nur eine Art Narcotin gebe, da die stärksten Abweichungen in den sämmtlichen 10 Analysen nur 0,63 p.C. Kohlenstoff betrugen.

Nimmt man nun die Formel mit C_{44} an, so lässt sich das bekannte Zerfallen des Narcotins in Cotarnin und Opiansäure keineswegs so einfach darstellen, als vermittelst der Formel C_{46}, wie es Wöhler that. Es musste also auch eine Aenderung an den Formeln der Spaltungsproducte vorgenommen werden. Die Opiansäure duldete keine Aenderung, dagegen fanden die Verf., dass das *Cotarnin* besser durch die Formel $C_{24}H_{13}NO_6$, als durch $C_{26}H_{13}NO_6$ ausgedrückt werden, sie erhielten nämlich

Digitized by Google

		Berechnet nach	
		$C_{24}H_{13}NO_6$.	$C_{26}H_{13}NO_6$.
C	60.69	60,76	62,65
H	6,52	6,33	6,02
N	5,87	5,90	5,62
O		27,01	25,71

damit stimmte die Analyse des Doppelplatinsalzes überein.

Darnach veranschaulicht sich die genannte Spaltung des Narcotins in folgender Weise:



$$C_{44}H_{23}NO_{14} + O_2 = \underset{\text{Cotarnin.}}{C_{24}H_{13}NO_6} + \underset{\text{Opiansäure.}}{C_{20}H_{10}O_{10}}$$

Die vortheilhafteste Methode, diese Spaltung zu bewerkstelligen, ist: das Kochen des Narcotins mit einer in beträchtlichem Ueberschuss angewandten verdünnten Schwefelsäure (1 Th. $\dot{H}\dddot{S}$ und 10 Th. Wasser) unter Zusatz von fein gepulvertem Braunstein. Das durch einen heiss gehaltenen Trichter gelaufene Filtrat wird beim Erkalten halb fest von ausgeschiedener Opiansäure. Die Mutterlauge neutralisirt man Behufs Gewinnung des Cotarnins mit kohlensaurem Natron, dampft schnell ein, giesst von den angeschossenen Glaubersalzkrystallen ab und scheidet aus der Mutterlauge durch Ueberschuss concentrirter Natronlauge das Cotarnin ab. Gereinigt kann es werden durch Auflösen in Salzsäure, Digestion mit Thierkohle und erneute Abscheidung durch Natronlauge, aber völlig farblos erhielten es die Verf. niemals. Die beschriebene Gewinnung des Cotarnins muss überdiess schnell hinter einander geschehen, sonst ist die Ausbeute gar gering und das Product sehr dunkel gefärbt. In allen Fällen macht sich der Geruch nach Ammoniak oder Methylamin beim Zersetzen des Salzes mit Natronlauge deutlich bemerklich und um so stärker, je länger die Abscheidung verzögert worden ist.

Zersetzungsproducte der Opiansäure. Wenn Opiansäure mit gewöhnlicher starker Salzsäure bei 100° in verschlossener Röhre oder zum Kochen in offenem Gefäss erhitzt wird, so entweichen Chlormethyl und Kohlensäure und der über Schwefelsäure und Kalk verdunstete Rückstand enthält mehre krystallisirte Substanzen. Diese sind wegen der leichten Veränderlichkeit der einen davon schwer zu trennen und die Verf. haben keine genauere Untersuchung angestellt.

Digitized by Google

Aehnliche Producte aber noch schwieriger zu reinigen liefert die Behandlung mit Jodwasserstoffsäure.

Dampft man Opiansäure mit grossem Ueberschuss von Kalilauge nahe zur Trockne, oder mischt man die Säure mit einer warmen sehr concentrirten Kalilauge, so zerfällt sie ohne Gasentwickelung in Meconin und Hemipinsäure:



$$2.C_{20}H_{10}O_{10} = \underset{\text{Meconin.}}{C_{20}H_{10}O_8} + \underset{\text{Hemipinsäure.}}{C_{20}H_{10}O_{12}}.$$

Um diese beiden zu gewinnen, wurde die alkalische Masse in warmem Wasser gelöst und mit Salzsäure übersättigt. Dabei fiel ein Gemenge der beiden nieder und aus der Lösung gewann man den Rest davon durch Abdampfen und Ausziehen mit Alkohol. Um beide von einander zu trennen, wurden sie, in heissem Wasser gelöst, mit ein wenig überschüssigem Ammoniak versetzt, das beim Erkalten auskrystallisirte Meconin umkrystallisirt und das gelöst gebliebene hemipinsaure Ammoniak durch Bleizucker zerlegt und mittelst Schwefelwasserstoff das gefällte hemipinsaure Bleioxyd zersetzt.

Das Meconin besass die bekannte Zusammensetzung $C_{20}H_{10}O_8$, und lieferte mit Chlorkalk und Salzsäure Chlormeconin $C_{20}H_9ClO_8$; auch Nitromeconin wurde dargestellt.

Ebenso gab die Hemipinsäure die von der Theorie geforderten Zahlen für die Formel $C_{20}H_{10}O_{12}$.

Durch Wasserstoff in statu nascendi (aus Natriumamalgam oder Zink und verdünnter Säure) verwandelt sich die Opiansäure ohne anderweitiges Product in Wasser und Meconin: $C_{20}H_{10}O_{10} + 2.H = C_{20}H_{10}O_8 + 2.\dot{H}$.

Zersetzungsproducte des Meconins. Kocht man Meconin mit starker Jodwasserstoffsäure oder besser bei 100° in verschlossener Röhre mit concentrirter Salzsäure, so entsteht Chlormethyl und beim Verdampfen über Schwefelsäure und Kalk ein krystallinischer Rückstand, der bis jetzt noch nicht näher untersucht ist.

Zersetzungsproducte der Hemipinsäure. Kocht man Hemipinsäure mit concentrirter Jodwasserstoffsäure, so erhält man Kohlensäure, Jodmethyl und eine Säure, welche die Verf. *Untergallussäure* nennen. Diese hat die Zusammensetzung $C_{14}H_6O_8$, steht also zwischen der Salicyl- und Gallussäure

Digitized by Google

und hat mit beiden mehrfache Aehnlichkeit. Die Entstehung wird veranschaulicht durch die Gleichung



$$C_{20}H_{10}O_{12} + 2 . HJ - (C_2O_4 + 2 . C_2H_3J) = C_{14}H_6O_8.$$

Die Untergallussäure krystallisirt in sternförmig gruppirten kleinen Prismen, $C_{14}H_6O_8 + 3 . \dot{H}$, die bei 100° ihr Wasser abgeben, löst sich spärlich in kaltem, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Sie schmilzt bei etwa 180° C., aber schon vorher beginnt sie sich zu zersetzen. An der Luft wird sie wenig über 100° und in neutraler oder alkalischer Lösung beim Verdampfen braun. Ammoniakalische Silbersalzlösung reducirt sie schon in der Kälte und alkalische Kupfervitriollösung beim Erwärmen. Eisenchloridlösung färbt sie indigblau und bei Zusatz von wenig Ammoniak violett, von viel blutroth. Diese Färbung wird durch Säuren zerstört, durch Neutralisation mit Alkali aber wieder hergestellt. Eisenchlorid mit Kaliumeisencyanid gemischt wird durch sie sogleich blau gefärbt; Sublimat zu Calomel reducirt. Durch Zusatz von Alkali färbt sich ihre Lösung sofort braun und allmählich an der Luft schwarz. Ammoniakalisches Chlorbaryum und Chlorcalcium färbt sie bräunlich weiss und Bleizucker gelb.

Trocken bis zu 170° C. erhitzt zersetzt sich die Säure in Kohlensäure und in ein farbloses krystallinisches Sublimat, welches bei 90° schmilzt, sich leicht in Wasser löst und daraus in Nadeln krystallisirt. Mit verdünnter Salpetersäure giebt es eine rothbraune Lösung, mit Eisenchlorid einen blauschwarzen, mit Bleizucker einen gelblichweissen Niederschlag. Mit Alkali färbt es sich an der Luft allmählich dunkel.

Mit der Untergallussäure isomer sind drei andere Säuren: Hesse's Carbohydrochinonsäure, Strecker's Protokatechusäure und Lautemann's Oxysalicylsäure. Alle sind sich unter einander sehr ähnlich und doch verschieden, die Untergallussäure differirt besonders in folgenden Eigenschaften: sie hat 3 At. Krystallwasser, färbt Eisenchlorid blau, reducirt Silberlösung augenblicklich und fällt ammoniakalische Chlorbaryumlösung. Ob diese Abweichungen nicht zufälligen Ursachen beizumessen seien, ist erst durch weitere Untersuchungen zu entscheiden.

Digitized by Google

Zersetzungsproducte der Hemipinsäure. Durch Erhitzen mit dem 3fachen Gewicht starker Salzsäure bis 110° zersetzt sich die Hemipinsäure in Kohlensäure, Chlormethyl und eine krystallisirbare Säure von der Zusammensetzung $C_{16}H_8O_8$ wahrscheinlich nach der Gleichung



$$C_{20}H_{10}O_{12} + HCl = C_2O_4 + C_2H_3Cl + C_{16}H_8O_8.$$

Die neue Säure ist fast unlöslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol und Aether, sublimirt ohne Zersetzung bei 200° C. und schmilzt über 245°. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich unzersetzt und fällt bei Wasserzusatz wieder heraus. Mit Eisenchlorid verursacht sie keine Färbung, mit Silbernitrat einen weissen, beim Kochen schwarz werdenden Niederschlag. Weitere Mittheilungen darüber später.

Bei verlängerter Einwirkung der Salzsäure auf die Mutterlauge dieser Säure scheint sich Untergallussäure zu bilden.

Wasserstoff in statu nascendi ist ohne Wirkung auf Hemipinsäure.

Der hemipinsaure Baryt ist ein Salz, durch welches die Anwesenheit der Hemipinsäure leicht nachgewiesen werden kann. Die klare Lösung desselben setzt nämlich beim Erhitzen kleine glänzende Tafeln ab, die sich beim Erkalten wieder lösen.

Zersetzungsproducte des Cotarnins. Erhitzt man Cotarnin mit verdünnter Salpetersäure, so bildet sich salpetersaures Methylamin und eine neue Säure *Cotarninsäure.* Aber die Bedingungen, unter denen letztere stets zu erhalten ist, sind noch nicht hinlänglich erforscht. Wahrscheinlich geschieht es so: $C_{24}H_{13}NO_6 + 4.\dot{H} = C_2H_5N + C_{22}H_{12}O_{10}$.

Die *Cotarninsäure* ist leicht löslich in Wasser, reagirt stark sauer, wird weniger leicht in Alkohol gelöst und daraus durch Aether gefällt. Sie reagirt nicht auf Eisenchlorid, färbt Bleizucker weiss. Silbersalz ebenfalls. Das Silbersalz ist sehr beständig und kann aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden. Es besteht aus $C_{22}H_{10}Ag_2O_{10}$.

Mit unverdünnter Salpetersäure erhitzt giebt das Cotarnin, wie aus Wöhler's und Anderson's Untersuchung bekannt ist, Oxalsäure und Apophyllensäure.

Digitized by Google

Mit dem dreifachen Gewicht starker Salzsäure zerfällt das Cotarnin bei 110⁰ (im zugeschmolzenen Rohr) in Chlormethyl und eine krystallisirbare Verbindung, welche die Verf. *salzsäure Cotarnamidsäure* nennen. Die Zusammensetzung der umkrystallisirten und im Vacuo über Kalk und Schwefelsäure getrockneten Substanz ist $C_{22}H_{13}NO_8, HCl$

		berechnet
C	49,94	50,87
H	5,70	5,40
N	5,73	5,40
O		24,65
Cl	14,02	13,68

Die Verbindung löst sich sehr leicht in heissem, spärlich in kaltem Wasser, weniger in Alkohol, fast gar nicht in Aether. In heissem Wasser zersetzt sie sich stets ein wenig, indem die Lösung hell orangefarben wird, und ein ebensolcher Niederschlag entsteht, wenn vorsichtig ein Alkali oder kohlensaures oder schwefligsaüres Alkali zugefügt wird. Dieser Niederschlag löst sich in überschüssigem Alkali und wird dann schnell braun, in Salzsäure bildet er die ursprüngliche Verbindung, er scheint demnach die Cotarnamidsäure zu sein.

In salzsäurehaltigem Wasser löst sich das Hydrochlorat unverändert, aber allmählich färbt sich die Lösung grün an der Luft. Mit wenig überschüssiger verdünnter Schwefelsäure eingedampft, entsteht nahe bei der Trockniss eine carmoisinröthe Färbung, die durch Wasser vernichtet, durch Eindampfung wieder hergestellt wird; Silbernitrat wird von der heissen Lösung sogleich reducirt.

Jodwasserstoffsäure und Schwefelsäure scheinen auf Cotarnin ebenso wie Salzsäure zu wirken. Die Verf. erhielten bis jetzt noch kein Salz der Cotarninsäure in untersuchungsfähigem Zustande.

Kalilauge zerlegt bei der Destillation des Cotarnin in Ammoniak und Methylamin, anscheinend entsteht dabei kein Bi- oder Tri-Methylamin.

Die Schlussfolgerungen aus den experimentellen Thatsa-

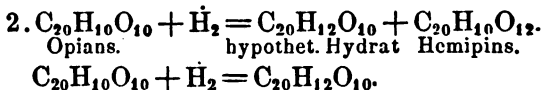
Digitized by Google

sachen besonders über die rationelle Zusammensetzung der genannten Verbindungen sind von den Verf. dahin gemacht:

1. Das Narcotin hat die Formel $C_{44}H_{23}NO_{14}$. Dass Wertheim die Existenz anderer homologer Narcotine annimmt, beruhte auf der Zerlegung mit Jodwasserstoff, wobei er aus 1 Aeq. Narcotin nahezu 3 Aeq. Jodmethyl erhielt; daraus folgt, dass die Constitution des Narcotins die leichte Absonderung dreier Atome Methyl gestattet, die denn auch bei der Destillation desselben mit Kali in der Gestalt von Bi- oder Trimethylamin austreten; letzteres hat Wertheim für Propylamin angesehen.

Der Schluss aus dem Vorkommen einer methylirten Base auf äthylirte u. s. w. ist nicht ganz gerechtfertigt, Belege dafür sind: Wintergrünöl, Methyl-Coniin, Brucin, Codein, Caffein, für welche in der Natur keine äthylirten Verbindungen existiren.

2. Die Spaltung der Opiansäure in Meconin und Hemipinsäure, wenn man sie als in gegenseitigem Sauerstoff-Austausch bestehend ansieht, ist so ohne alle Analogie, wie die directe Desoxydation der Opiansäure zu Meconin durch Wasserstoff im statu nascendi. Deshalb meinen die Verf., dass das erste Umwandlungsproduct in beiden Reactionen nicht Meconin, sondern ein unbekanntes Hydrat desselben sei, welches nachher sein Wasser verliere:



$$2.\underset{\text{Opians.}}{C_{20}H_{10}O_{10}} + \dot{H}_2 = \underset{\text{hypothet. Hydrat}}{C_{20}H_{12}O_{10}} + \underset{\text{Hemipins.}}{C_{20}H_{10}O_{12}}.$$

$$C_{20}H_{10}O_{10} + \dot{H}_2 = C_{20}H_{12}O_{10}.$$

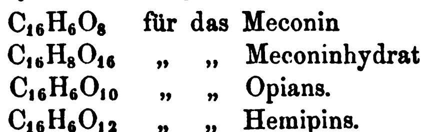
Dafür sind Analogien vorhanden im Bittermandelöl bei seinem Uebergange in Benzylalkohol und Benzoesäure $2.C_{14}H_6O_2 + 2.\dot{H} = C_{14}H_8O_2 + C_{14}H_6O_4$ oder in Benzylalkohol allein $C_{14}H_6O_2 + H_2 = C_{14}H_8O_2$. Aehnlich verwandelt sich der Traubenzucker in Mannit $C_{12}H_{12}O_{12} + H_2 = C_{12}H_{14}O_{12}$ (Linnemann)

Daher ist die Ansicht Berthelot's wohl begründet, dass die Opiansäure sich mehr wie ein Aldehyd als wie eine Säure verhalte.

3. Opiansäure, Meconin und Hemipinsäure enthalten alle drei Methyl, die Hemipinsäure 2 Atome bestimmt, und

Digitized by Google

die Opiansäure und Meconin wahrscheinlich eben so viel. Es würden demnach die hypothetischen Verbindungen, in welche das Methyl eintritt, folgende sein



$C_{16}H_6O_8$ für das Meconin
$C_{16}H_8O_{16}$ „ „ Meconinhydrat
$C_{16}H_6O_{10}$ „ „ Opians.
$C_{16}H_6O_{12}$ „ „ Hemipins.

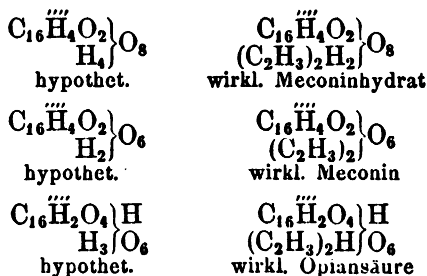
Da die Hemipinsäure zweibasig ist, so müssen in vorstehender Formel der hypothetischen Muttersubstanz 4 Atome Wasserstoff ersetzbar sein, davon werden 2 unveränderlich und dauernd durch 2 At. Methyl ersetzt, die andern beiden sind die durch Metalle in Salzen vertretbaren; die Formel lässt sich also rationell so stellen



$$\left.\begin{matrix}C_{16}\overset{''''}{H_2}O_4\\(H_2)H_2\end{matrix}\right\}O_8 \qquad \left.\begin{matrix}C_{16}\overset{''''}{H_2}O_4\\(C_2H_3)_2H_2\end{matrix}\right\}O_8$$

hypothet. wirkliche Hemipins.

Darnach bekommen die Opiansäure und Meconin folgende Formeln



$$\left.\begin{matrix}C_{16}\overset{''''}{H_4}O_2\\H_4\end{matrix}\right\}O_8 \qquad \left.\begin{matrix}C_{16}\overset{''''}{H_4}O_2\\(C_2H_3)_2H_2\end{matrix}\right\}O_8$$

hypothet. wirkl. Meconinhydrat

$$\left.\begin{matrix}C_{16}\overset{''''}{H_4}O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_6 \qquad \left.\begin{matrix}C_{16}\overset{''''}{H_4}O_2\\(C_2H_3)_2\end{matrix}\right\}O_6$$

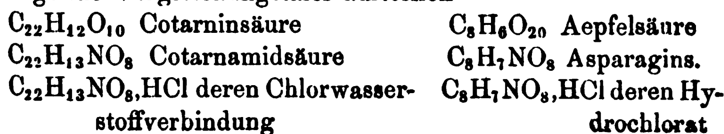
hypothet. wirkl. Meconin

$$\left.\begin{matrix}C_{16}\overset{''''}{H_2}O_4\\H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}H\\O_6\end{matrix} \qquad \left.\begin{matrix}C_{16}\overset{''''}{H_2}O_4\\(C_2H_3)_2H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}H\\O_6\end{matrix}$$

hypothet. wirkl. Opiansäure

Das Meconin erscheint also als das Halbanhydrid einer dimethylirten Säure und die Opiansäure als halb Aldehyd, halb Säure (wie Salicylige-Säure nach Kekulé).

4. Das Cotarnin ist eine monomethylirte Verbindung und ihr liegt die hypothetische $C_{22}H_{11}NO_6$ zu Grunde, welche sich zu der Cotarninsäure ebenso verhält wie das Malimid zur Aepfelsäure. In dieser Beziehung lässt sich folgende Vergleichungstafel aufstellen



$C_{22}H_{12}O_{10}$ Cotarninsäure	$C_8H_6O_{20}$ Aepfelsäure
$C_{22}H_{13}NO_8$ Cotarnamidsäure	$C_8H_7NO_8$ Asparagins.
$C_{22}H_{13}NO_8,HCl$ deren Chlorwasserstoffverbindung	$C_8H_7NO_8,HCl$ deren Hydrochlorat

$C_{22}H_{11}NO_6$ hypothet. Cotarnimid — $C_8H_5NO_6$ Malimid
$C_{22}H_{10}(C_2H_3)NO_6$ (Methylcotarnimid) Cotarnin — $C_8H_4(C_{12}H_5)NO_6$ Phenylmalimid

Wenn man wegen der Aehnlichkeit der Constitution mit der Aepfelsäure die Cotarninsäure als dreibasig ansieht, wie Perkin, Duppa, Kekulé und Schmidt die Aepfelsäure ansehen, so ergeben sich folgende Formeln

$$\left.\begin{matrix} C_{22}\overset{''''}{H_9}O_4 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_6 \text{ Cotarninsäure}$$

$$\left.\begin{matrix} C_{22}H_9O_4 \\ H_4 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O_4 \\ N \end{matrix} \text{ Cotarnamidsäure}$$

$$\left.\begin{matrix} C_{22}H_9O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O_2 \\ N \end{matrix} \text{ hypothet. Cotarnin}$$

$$\left.\begin{matrix} C_{22}H_9O_4 \\ (C_2H_3)H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O_2 \\ N \end{matrix} \text{ wirkl. Cotarnin}$$

5. Aus allen diesen Formeln combinirt sich schliesslich die für das Narcotin in folgender Art

$$\left.\begin{matrix} (C_2H_3) \\ (C_{22}\overset{'''}{H_9}O_4) \\ (C_{16}\overset{''''}{H_4}O_2) \\ (C_2H_3)_2H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ O_2 \\ O_6 \\ \end{matrix}$$

XLV.
Notizen.

1) Ueber Bathvillit, ein neues brennbares Mineral

theilt C. Greville Williams (Chem. News, vol. VII, No. 172, 21 März 1863) Folgendes mit: In der Nähe von Torbanehill, welches wegen der dort gelegenen Lager eines brennbaren Schiefers, Torbanit genannt, bekannt ist, liegen die Gründe von Bathville, in denen ein mit dem Torbanit in Beziehung auf physikalische und chemische Eigenschaften fast identisches Mineral vorkommt. Dieses Mineral enthält oft Höhlungen, die meistens mit kohlensaurem Kalk, Schwefelkiesen und anderen fremden Materien ausge-

Digitized by Google

füllt sind; bisweilen enthalten jedoch diese Höhlungen Stücke einer rehbraunen und ausserordentlich zerreiblichen Substanz, welche im Aeusseren an Holz im letzten Stadium der Verrottung erinnert. Die spec. Dichte eines kleinen Fragments dieser Substanz wurde zu ungefähr 1,010 gefunden, nachdem die in den Poren befindliche Luft so viel, als möglich, durch die Luftpumpe entfernt worden war. Beim Erhitzen schmilzt die Substanz nicht. Mässig verdünnte Salpetersäure ist ohne Einwirkung; concentrirte Schwefelsäure jedoch, durch Wärme unterstützt, bewirkt vollständige Verkohlung. In einem Platintiegel erhitzt, entwickelt die Substanz einen fettigen Geruch, ebenso wie der Torbanit unter den nämlichen Umständen. Die sich entwickelnden Gase brennen mit dichter russiger Flamme, und das schliessliche Product ist eine vollkommen weisse Asche.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten

Kohlenstoff	58,89
Wasserstoff	8,56
Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel	7,23
Asche	25,32
	100,00

Die Zusammensetzung des Torbanit ist nach Dr. Miller:

Kohlenstoff	63,10
Wasserstoff	9,19
Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel u. s. w.	8,21
Asche	19,78
	100,00

Nach Abzug der Asche stimmt jedoch die Zusammensetzung beider Mineralien überein, nämlich:

	zerreibliche Substanz	Torbanit (Miller)
Kohlenstoff	78,86	78,67
Wasserstoff	11,46	11,11

Der Gehalt der in den Höhlungen vorkommenden zerreiblichen Substanz an Theer, Gasen, Coaks und Asche stellt sich, verglichen mit dem Gehalt des Torbanit an denselben Substanzen, nach Versuchen des Verf. in folgender Weise heraus:

	Theer u. s. w.	Gase	Coaks	Asche
Torbanit	54,3	14,8	31,8	20,1
Die zerreibliche Subst.	43,0	19,8	35,1	25,3

Der Verfasser giebt der zerreiblichen Substanz nach ihrem Fundorte den Namen *Bathvillit*.

Digitized by Google

2) Reagens zur Entdeckung von Runkelrübenalkohol.

Dazu schlägt Cabasse (Chem. News, vol. VII. No. 165 p. 51) Schwefelsäure vor.

Mischt man 3 Gewichtstheile dieses Alkohols mit einem Gewichtstheil Schwefelsäure, so entsteht unmittelbar eine charakteristische rothe Färbung, welche ihre Itensität mehrere Monate lang beibehält.

Folgende Resultate bezüglich der Einwirkung von Schwefelsäure auf Mischungen dieses Alkohols mit gewöhnlichem Weinalkohol in bestimmten Verhältnissen werden als Beleg angeführt.

1, Weinalkohol 3 Th.; Runkelrübenalkohol 1 Th.; rothe Färbung, jedoch nur sichtbar wenn ein weisses Papier hinter das Mischungsgefäss gehalten wird.

2. Weinalkohol 1 Th.; Runkelrübenalkohol 3 Th.; noch deutlichere rothe Färbung.

Nach des Verfassers Ansicht wird die rothe Färbung wahrscheinlich durch Einwirkung der Säure auf das flüchtige Oel hervorgebracht, von dem der Alkohol bisher noch nicht hat befreit werden können.

---

3) Ueber das Azulen.

Sept. Piesse (Compt. rend. t. LVII. p. 1016) hat durch fractionirte Destillation des Kamillenöls daraus einen Körper abgeschieden, den er wegen seiner entschieden blauen Farbe *Azulen* nennt; derselbe findet sich auch in einigen anderen flüchtigen Oelen und ist ohne Zweifel die Ursache der blassgrünen Farbe, welche diese Oele im frischbereiteten Zustande besitzen und welche bald verdeckt wird durch eine gelbe, bei der Verharzung der Oele eintretende Färbung.

Digitized by Google

XLVI.

Wirkung der Alkohole auf die zusammengesetzten Aether.

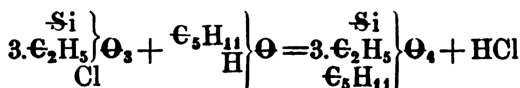
Von

C. Friedel und **J. M. Crafts.**

(Compt. rend. t. LVII, p. 877.)

Bei unseren Versuchen, den Triäthylmonamylkieselsäureäther durch Einwirkung von Amylalkohol auf das Monochlorhydrin des Aethylkieselsäureäthers darzustellen (s. dies. Journ. XCI, p. 371) erhielten wir eine kleine Menge einer bei höherer Temperatur siedenden und mehr Kohlenstoff als der gemischte Aether enthaltenden Flüssigkeit.

Die Reaction scheint genau nach der Gleichung vorzugehen:



$$3.\left.\begin{matrix}Si\\ C_2H_5\\ Cl\end{matrix}\right\}O_3 + \left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\ H\end{matrix}\right\}O = 3.\left.\begin{matrix}Si\\ C_2H_5\\ C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O_4 + HCl$$

ohne kohlenstoffreichere Nebenproducte zu liefern.

Indem wir uns die Bildung eines solchen Products zu erklären suchten, waren wir zur Voraussetzung gebracht worden, ein Theil des Amylalkohols reagire auf den schon gebildeten gemischten Aether, eliminire daraus Aethyl in Form von Alkohol und gebe so Veranlassung zur Entstehung eines neuen gemischten Diäthyldiamyläthers. Ein directer Versuch zeigte, dass dem wirklich so ist.

Destillirt man Amylalkohol mit Kieselsäureäther in mehreren Unterbrechungen oder noch besser erhitzt man beide während einiger Stunden in verschlossener Röhre auf 160 bis 180^0 so wird eine beträchtliche Menge gewöhnlicher Alkohol frei. Der Siedepunkt der weniger flüchtigen Producte steigt von dem des Kieselsäureäthers (165^0) bis zu dem des Kieselsäureamyläthers (324^0) und die letzten Producte liefern bei der Zersetzung durch ein Alkali Amylalkohol.

Der Kieselsäureäther giebt aber nicht allein diese auf-

Digitized by Google

fallende Reaction, in welcher ein Aether durch einen Alkohol unter Elimination eines andern Alkohols gerade so zersetzt wird, wie eine Base ein Salz zersetzt unter Freiwerden der im Salze enthaltenen Base.

Wir erhitzten während 24 Stunden auf 160—180° zwei Röhren, von denen die eine trocknes Jodamyl mit ein wenig mehr als 2 Aeq. vollkommen wasserfreien (über Natrium destillirten) Alkohol enthielt, während in der zweiten Jodäthyl mit etwas weniger als 2 Aeq. Amylalkohol gemischt waren. In letzterer beobachtete man die Ausscheidung einer geringen Wasserschicht, die erstere enthielt unter anderen Aether, dessen Entstehung nach den früher von Reynoso gemachten Beobachtungen nicht auffallend ist und eine Reihe flüchtiger Producte, deren Siedepunkt bis zu dem des Jodamyls steigt. Nach mehreren fractionirten Destillationen sammelte man die ziemlich bedeutende zwischen 60—80° übergehende Menge und destillirte diese nochmals, nachdem sie mit Wasser, dann mit concentrirter Schwefelsäure und zuletzt abermals mit Wasser gewaschen worden war. Man erhielt zwischen 72 und 75° siedendes Jodäthyl, welches auch analysirt wurde. Das Gemenge enthielt unter anderen Jodamyl in Ueberschuss und den gemischten Aethylamyläther, von welchem in der folgenden Abhandlung die Rede ist.

Die zweite Röhre enthielt ausser der kleinen Wasserschicht zwischen 60—150° siedende Flüssigkeiten. Nach mehreren Destillationen wurde der zwischen 140—150° siedende Theil mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und von Neuem destillirt, wobei die ersten und die letzten Producte entfernt und auf solche Weise eine ziemlich constante bei 146° siedende Flüssigkeit erhalten wurde, deren Analyse die Zusammensetzung des Jodamyls ergab.

Der Essigsäureäther verhält sich in Gegenwart von Amylalkohol ebenso; mit Benzoëäther, ganz besonders mit Chloräthyl, scheint die Zersetzung viel schwieriger einzutreten.

Vollkommen neutraler Oxalsäureäther auf 220—250° während 36 Stunden mit 1 Aeq. über Natrium destillirtem

Digitized by Google

Amylalkohol erhitzt gab beim Oeffnen der Röhre Kohlensäure und Kohlenoxydgas ohne Kohlenwasserstoffe. Die zurückbleibende Flüssigkeit war neutral und gab bei der Destillation gewöhnlichen Aether, ferner Alkohol, welcher durch Kochsalzlösung abgeschieden und durch Destillation über Baryt gereinigt wurde, und in höherer Temperatur Oxalsäureäther. Das Thermometer stieg fortwährend, das letzte Product destillirte gegen 260° und gab nach mehreren Destillationen einen zwischen 259 und 261° siedenden Körper, der genau die Zusammensetzung von Oxalsäureamyläther hatte.

Bei dieser Reaction muss auch der gemischte Aethylamyloxalsäureäther entstanden sein. Man konnte auch zwischen 215 und 233° eine ziemliche Menge Flüssigkeit sammeln, aber den reinen Aether daraus abzuscheiden gelang nicht; er scheint bei der Destillation zu zerfallen in Aethyl- und in Amyloxalsäureäther. Als der zwischen 230 und 240° siedende Theil während 24 Stunden auf 220—250° erhitzt wurde entwich beim Oeffnen der Röhre etwas Gas, auch waren Spuren von gewöhnlichem Aether entstanden und durch drei Destillationen konnte man eine beträchtliche Menge zweier Flüssigkeiten abscheiden, von welchen die eine zwischen 180—190° siedete (Aethyloxaläther), die andere zwischen 215—262° (Amyloxaläther). Die Zersetzung war also, ohne vollständig gewesen zu sein, viel weiter fortgeschritten.

Aus diesen Versuchen ergeben sich folgende Schlüsse:

1) Die Alkohole reagiren auf die zusammengesetzten von verschiedenen Alkoholen derivirenden Aether unter Elimination dieser Alkohole.

2) Diese Wirkung ist nicht specifisch oder Folge einer grösseren Affinität eines Alkohols zu einer Säure; sie scheint meistens eine Wirkung der Masse zu sein.

3) Die durch Wasser leicht zersetzbaren Aether werden auch von den Alkoholen am leichtesten zersetzt.

Digitized by Google

XLVII.

Ueber den Aethylamyläther und über Aetherification.

Von

C. Friedel und **J. M. Crafts.**

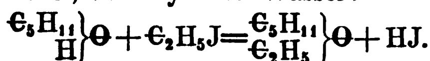
(Compt. rend. t. LVII, p. 986).

In vorstehender Abhandlung führten wir an, dass sich bei Einwirkung von Jodäthyl auf Amylalkohol auch der zusammengesetzte Aethylamyläther bildet. Um denselben zu isoliren, sammelten wir die zwischen 100 und 120° siedenden Producte, welche bei dieser Einwirkung entstehen; sie enthielten viel Jodüre. Wir erhitzten sie so lange mit Natrium in einem mit aufgesetztem Kühlrohr versehenen Ballon bis dieses keine Wirkung mehr auf die Flüssigkeit zeigte und destillirten dieselbe dann. Nach zwei oder drei Operationen erhielten wir eine gewisse Menge einer klaren, angenehm ätherisch riechenden Flüssigkeit, welche zwischen 110 und 113° siedete und bei der Analyse Zahlen gab, welche der Formel des Aethylamyloxyds $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O$ entsprechen. Dasselbe siedet nach Williamson bei 112°.

Als wir denselben Versuch mit gewöhnlichem Alkohol und Jodamyl machten erhielten wir gleichfalls einen gemischten Aether. Das Product enthielt etwas zu viel Kohlenstoff, was leicht erklärlich ist, denn das Gemisch, aus welchem man in diesem Falle den gemischten Aether auszieht enthält eine viel grössere Menge Jodamyl und dieses letztere giebt durch seine Wirkung auf Natrium Amyl, das, wenn auch nur in sehr geringer Menge vorhanden, den Kohlenstoffgehalt der analysirten Substanz beträchtlich erhöht.

Die Bildung des Aethylamyläthers unter diesen Umständen ist übrigens leicht einzusehen; Jodäthyl und Amylalkohol reagiren beide aufeinander, wie in Williamson's

Versuch das Jodäthyl auf Aethernatron einwirkt; es wird Jodwasserstoffsäure frei und diese giebt mit dem überschüssigen Amylalkohol, Jodamyl und Wasser:



$$\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O + C_2H_5J = \left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + HJ.$$

Das Wasser kann dann im weitern Verlaufe die Jodüre des Aethyls und Amyls zersetzen unter Bildung der entsprechenden Alkohole.

Die Bildung der Jodwasserstoffsäure und des Wassers ist nicht hypothetisch. Wir haben schon in vorstehender Abhandlung die Abscheidung einer gewissen Menge Wasser auf der Oberfläche der gemischten Flüssigkeiten nach der Reaction angeführt und haben uns überzeugt, dass dieses Wasser beträchtliche Mengen freier Jodwasserstoffsäure enthält.

Man weiss, dass das Chlor-, Jod- und Bromäthyl die Eigenschaft haben, eine fast unbegrenzte Menge Alkohol in Aether umzuwandeln, was von Vielen einer Contactwirkung zugeschrieben wird, während Andere, wie z. B. Reynoso diese Zersetzung einer successiven Zersetzung und Wiederneubildung von Jodäthyl zuschreiben. Die Bildung des gemischten Aethylamyläthers spricht entschieden für letztere Ansicht.

Aber nicht nur auf die organischen Chlorüre, Jodüre und Bromüre lässt sich diese Erklärung anwenden, sie passt auch vollkommen auf die metallischen Chlorüre, Jodüre, Bromüre und Sulfate.

Pasteur hat in seinen schönen Untersuchungen über die Gährung gezeigt, dass die Contactwirkung des Ferments keine andere als eine physiologische Wirkung ist, die nacheinander auf im Verhältniss zum Ferment in sehr grosser Menge vorhandene Substanz ausgeübt wird. In unserem Falle scheint es sich ganz ähnlich zu verhalten. Eine sehr geringe Menge von Jodäthyl z. B. kann durch ihre fortwährende Zersetzung und Wiederbildung eine grosse Menge Alkohol in Aether überführen und das Jodür findet sich zu Ende der Operation in fast unveränderter

Digitized by Google

Menge wieder. Die Contactwirkung ist daher in diesem Falle eine rein chemische nach und nach stattfindende Wirkung.

XLVIII.

Ueber Darstellung von Bromacetyl, Wirkung von Brom auf dasselbe und über Tribromessigsäure.

Das Verfahren, dessen man sich gewöhnlich bei Darstellung des Bromacetyls bedient besteht darin, dass man Phosphorsuperbromid auf Eisessig wirken lässt, nach der Gleichung:



$$C_8H_4O_4 + PBr_5 = PO_2Br_3 + HBr + C_6H_3O_2Br.$$

Von den 5 Aeq. Brom tritt also nur eins in das Präparat, ausserdem ist die Darstellung des Phosphorbromid sehr mühsam und die Trennung des Bromacetyls vom Phosphoroxybromür nicht immer vollständig.

H. Gal hat bei Versuchen in Cahours' Laboratorium an der École polytechnique folgendes einfacheres Verfahren gefunden, welches sehr gute Resultate giebt (Compt. rend. t. LVI, p. 1257). Man bringt in eine Retorte 3 Aeq. Eisessig und 2 Aeq. rothen Phosphor und giesst durch eine ausgezogene Röhre 6 Aeq. Brom darauf. Die Reaction ist sehr energisch und die Entfärbung eines jeden Tropfen Brom augenblicklich. Es entwickelt sich Bromwasserstoff und gleichzeitig entsteht phosphorige Säure und Bromacetyl deren Trennung durch Destillation sehr leicht ist. Folgende Gleichung drückt den Vorgang aus:



$$3.C_4H_4O_4 + 2.PBr_3 = 3.C_4H_3O_2Br + 3.HBr + 2.PO_3.$$

Die Hälfte des angewendeten Broms dient zur Darstellung des Bromacetyls. Mit 240 Grm. Brom, 90 Grm. Essigsäure und 33 Grm. Phosphor erhielt der Verf. 140 Grm. bei 81° siedendes Bromacetyl.

Digitized by Google

Einfach bromirtes Bromacetyl, $C_4H_2BrO_2, Br$. Wenn man in einer zugeschmolzenen Röhre 6 Grm. Bromacetyl und 8 Grm. Brom im Wasserbad erhitzt, so tritt fast augenblickliche Entfärbung ein, aber es explodiren auch sehr oft die Röhren, man muss deshalb die Temperatur einige Zeit auf 50—60° erhalten und die Röhren 1 oder 2 mal öffnen, damit das Bromwasserstoffgas entweichen kann. Die Reaction ist unter diesen Umständen nach Verlauf von einigen Stunden vollendet. Nach vollständiger Entfärbung destillirt man den Röhreninhalt, es entweicht ein wenig Bromwasserstoff, dann steigt die Temperatur schnell auf 151°, der grösste Theil der Flüssigkeit geht zwischen 151 und 153° über. Dieser Theil gab folgende Zahlen bei der Analyse.

0,631 Grm. gaben 0,279 CO_2 und 0,068 Grm. HO.

0,254 Grm. gaben 0,471 Grm. AgBr.

	Gefunden.	Berechnet.
C	12,1	11,9
H	1,2	0,99
Br	79,0	79,2

Das auf diese Weise dargestellte einfach gebromte Bromacetyl ist eine Flüssigkeit welche durch Schütteln mit Quecksilber farblos wird, bei wiederholter Destillation aber sich gelb färbt. Ihr Geruch erinnert an den des Bromacetyls, sie raucht an feuchter Luft und sinkt in Wasser unter, ohne sich sofort, selbst nicht beim Erwärmen, zu lösen. Ist aber endlich Lösung eingetreten, so enthält dieselbe Bromwasserstoffsäure und Monobromessigsäure; letztere kann man leicht in schönen Krystallen erhalten, wenn man einfach gebromtes Bromacetyl an die Luft stellt und nach 24 Stunden die Flüssigkeit decantirt. Die zwischen Papier getrockneten Krystalle wurden analysirt.

0,4295 Grm. gaben 0,266 CO_2 und 0,079 HO;

0,312 Grm. gaben 0,423 AgBr oder:

	Gefunden.	Berechnet.
C	16,9	17,27
H	2,1	2,15
Br	57,7	57,55

Das einfach gebromte Bromacetyl greift den Alkohol lebhaft an, es entwickelt sich Bromwasserstoff, und die

Digitized by Google

Flüssigkeit mit schwach alkalischem Wasser behandelt, setzt ein Oel von stark reizendem Geruch ab. Dieses mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet siedet bei 159°. Die Analyse zeigte, dass es Monobromessigsäureäther ist, entstanden nach folgender Gleichung:



$$C_4H_6O_2 + C_4H_2BrO_2Br = HBr + C_8H_7BrO_4.$$

Zweifach gebromtes Bromacetyl, $C_4HBr_2O_2, Br$, ist isomer mit Bromal, siedet bei 194° und entsteht beim Erhitzen von 1 Aeq. einfach gebromtem Bromacetyl mit 2 Aeq. Brom in verschlossenen Röhren auf 150°. Die Reaction geht langsam und ist erst nach Verlauf von einigen Tagen vollendet. Destillirt man alsdann den Röhreninhalt, so steigt das Thermometer rasch auf 194° und dabei geht fast alles über.

0,771 Grm. dieser Flüssigkeit gaben 0,240 CO_2 und 0,034 HO.

0,302 Grm. dieser Flüssigkeit gaben 0,604 AgBr.

	Berechnet.	Gefunden.
C	8,5	8,2
H	0,3	0,4
Br	85,4	85,2

Das zweifach gebromte Bromacetyl ist farblos, raucht an der Luft, in Wasser sinkt es unter und löst sich selbst beim Kochen nur langsam darin auf. Kalium greift dasselbe lebhaft an; an der Luft giebt es keine Krystalle.

Bei Behandlung mit Alkohol tritt eine der lebhaftesten Reactionen ein, es entwickelt sich Bromwasserstoff und durch kohlensaures Natron kann eine aromatisch, aber etwas scharf riechende Flüssigkeit abgeschieden werden, die mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet bei 194° siedet und von der die Analyse zeigt, dass sie zweifach gebromter Essigsäureäther ist.

Dreifach gebromtes Bromacetyl, $C_4Br_3O_2, Br$ entsteht durch Erhitzen der vorigen Verbindung mit überschüssigem Brom in verschlossener Röhre bis sich keine Bromwasserstoffsäure mehr entwickelt und Auffangen des bei 220—225° Uebergehenden.

Digitized by Google

Diese Verbindung ist flüssig, gelblich gefärbt, raucht an der Luft, wird von Wasser nur schwierig angegriffen, giebt damit aber mit der Zeit Bromwasserstoffsäure und schöne farblose Krystalle von dreifach gebromter Essigsäure.

Alkohol greift die Verbindung lebhaft an unter Entwickelung von Bromwasserstoff und Bildung von dreifach gebromtem Essigsäureäther, der bei 225° siedet und sehr angenehm riecht.

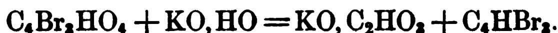
Dreifach gebromte Essigsäure, $C_4Br_3HO_4$, bildet Krystalle, die auf die oben erwähnte Art entstehen oder beim Aussetzen des dreifach gebromten Bromacetyls an die Luft; sie schmelzen bei 135° und sieden bei 150°.

1,178 Grm. gaben 0,382 CO_2 und 0,051 HO

0,393 Grm. gaben 0,749 AgBr.

	Berechnet.	Gefunden.
C	8,88	8,88
H	0,3	0,5
Br	80,8	81,0

Die Tribromessigsäure giebt mit Kali eine ähnliche Reaction wie die Trichloressigsäure; letztere giebt mit Alkalien behandelt ameisensaures Alkali und Chloroform, die Tribromessigsäure giebt ameisensaures Kali und Bromoform:



$$C_4Br_3HO_4 + KO,HO = KO,C_2HO_3 + C_2HBr_3.$$

Bei diesen Versuchen muss man sorgfältig die Berührung der Substanzen mit den Fingern vermeiden, weil sie sehr schmerzhafte Brandwunden erzeugen in Folge der an der Luft erfolgenden Umwandlung in sehr kräftige Säuren.

Digitized by Google

XLIX.

Ueber die Bildung von Kohlenoxyd bei Absorption des Sauerstoffs durch Pyrogallussäure und Kali.

F. Calvert (Compt. rend. t. LVII, p. 873) hat beobachtet dass beim Zusammenbringen von reinem Sauerstoff mit einer Lösung von Pyrogallussäure in Kali die anfänglich sehr rasche Absorption immer langsamer wird und endlich ganz aufhört, bevor noch alles Gas verschwunden ist. Bei Untersuchung des gasförmigen Rückstandes zeigte sich, dass derselbe aus Kohlenoxyd besteht. Das Gas verbrannte mit blauer Flamme unter Bildung von Kohlensäure, es gab über glühendes Kupferoxyd geleitet gleichfalls Kohlensäure, aus welcher das Barytsalz dargestellt wurde, es wurde von saurer sowohl als von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung vollständig absorbirt, und verpuffte im Eudiometer mit ½ Vol. Sauerstoff gemischt unter Bildung von Kohlensäure, es zeigte mithin alle charakteristischen Eigenschaften des Kohlenoxydgases.

Da es möglich schien, dass neben dem Kohlenoxyd bei Absorption des Sauerstoffs durch pyrogallussaures Kali sich auch Kohlenwasserstoffe bilden können, so suchte der Verf. auch nach diesen, konnte aber deren Gegenwart nicht nachweisen.

Macht man den Versuch mit atmosphärischer, völlig kohlensäurefreier Luft statt mit reinem Sauerstoff, indem man dieselbe durch einen mit pyrogallussaurem Kali gefüllten Liebig'schen Kaliapparat und dann über glühendes Kupferoxyd gehen lässt, so zeigt sich auch hierbei das Vorhandensein von Kohlenoxyd. Und endlich entsteht dasselbe auch, wenn man statt der Pyrogallussäure die gewöhnliche Gallussäure anwendet.

Was die Quantität des entstehenden Kohlenoxyds anbelangt, so ist dieselbe abhängig von der Concentration der angewendeten Lösung des pyrogallussauren Kalis, ganz

Digitized by Google

besonders aber von dem grösseren oder geringeren Säuregehalt dieser Lösung; sie scheint am grössten zu sein bei Anwendung von gleichen Aequivalenten Pyrogallussäure und Kali oder bei einem schwachen Ueberschuss an Alkali. Bei einer Reihe von 10 Versuchen variirten die Mengen des entstandenen Kohlenoxyds zwischen 1,99 und 2 p.C. vom angewendeten Sauerstoff; in anderen Versuchen betrug sie 4 p.C.

Der Verf. macht darauf aufmerksam, dass diese unvermuthete Bildung von Kohlenoxyd beim Zusammenbringen von Sauerstoff oder von Luft mit pyrogallussaurem Kali natürlich künftig bei eudiometrischen Analysen berücksichtigt werden muss und dass sie vielleicht Aufschluss giebt über das von Boussingault und von Cloëz unter den gasförmigen Vegetationsproducten nachgewiesene Kohlenoxyd.

S. Cloëz (Compt. rend. t. LVII, p. 875) theilt über denselben Gegenstand folgendes mit:

1) Es wurden in eine mit Quecksilber gefüllte Glocke 0,2732 Liter reiner Sauerstoff, 2 Grm. Pyrogallussäure in 8 Grm. destillirtem Wasser und 4 Grm. Kali in 8 Grm. Wasser gelöst, gebracht.

Die Absorption ging sehr rasch vor sich unter merklicher Temperaturerhöhung; nach 1 Stunde betrug der gasförmige Rückstand ungefähr 0,010 Liter; es wurde aufs Neue 0,0474 Liter Sauerstoff zugesetzt, so dass sämmtlicher in Anwendung gekommener Sauerstoff 0,3206 Liter betrug.

Das später zugesetzte Gas verschwand langsam, um seine Absorption zu erleichtern, setzte man abermals 1 Grm. Pyrogallussäure (in 4 Grm. Wasser) und 2 Grm. Kali in Lösung zu und liess damit das Gas während 4 Stunden in Berührung.

Das nach dieser Zeit gebliebene nicht absorbirte Gas betrug bei 0° und 760 Mm. Druck 0,01137 Liter also 3,546 p.C. des angewendeten Sauerstoffs.

Die eudiometrische Analyse zeigte dass in den 0,01137 Liter nicht absorbirtes Gas nur 0,01128 Liter reines Koh-

Digitized by Google

lenoxydgas enthalten waren, sich also mithin bei Berührung des Sauerstoffs mit pyrogallussaurem Kali 3,51 p.C. Kohlenoxyd von je 100 angewendeten Sauerstoffs gebildet haben, eine Zahl, welche mit den von Calvert erhaltenen übereinstimmt.

2) Zur Entscheidung der Frage ob sich mit Stickstoff in dem Verhältniss wie in der Luft gemischter Sauerstoff ebenso verhält, wurden 0,1962 Liter atmosphärischer Luft, 2 Grm. Pyrogallussäure (in 8 Grm. Wasser) und 4 Grm. Kali (in ebenso viel Wasser gelöst) in eine Glocke gebracht und durch Umschütteln die Absorption befördert; nach 1 Stunde wurden auf 5 mal in Zwischenräumen von 1 Stunde 0,03791 Liter reiner Sauerstoff zugesetzt, so dass im Ganzen 0,23055 Liter Sauerstoff (0,1962 Liter in der Luft) in Anwendung gekommen waren.

Der nicht absorbirte Gasrückstand betrug 0,15375 Liter, da nun die angewendete Luftmenge 0,15539 Liter Rückstand liefern musste so konnte man glauben, es habe hierbei keine Bildung von Kohlenoxyd stattgefunden, und doch ergab die eudiometrische Analyse des nicht absorbirten Rückstandes einen Gehalt von 0,00599 Liter CO oder von 2,598 p.C. auf je 100 angewendeten Sauerstoff.

Bei Anwendung eines Gemisches von Sauerstoff und Stickstoff entsteht daher weniger Kohlenoxyd als bei reinem Sauerstoff und die obigen Zahlen zeigen, dass dabei ein Verlust oder eine Absorption von Stickstoff stattgefunden hat, ein Umstand, der noch weiterer Untersuchungen bedarf.

L.

Zusammensetzung des Nitro-Erythroglucins.

Bei der Analyse dieser Verbindung, welche J. Stenhouse in den Phil. Trans. für 1849 (p. 399) veröffentlichte,

Digitized by Google

wurde der Gehalt an Kohlenstoff mehr als ½ p.C. zu hoch und der an Stickstoff ein wenig zu niedrig gefunden.

Vor kurzem hat der Verf. (Journ. Chem. Soc. [2] I, p. 299) eine neue Quantität der Substanz dargestellt und sie von Neuem geprüft. Pulverisirtes Erythroglucin, in kleinen Portionen zu rauchender Salpetersäure gefügt, welche letztere kalt zu halten ist, löst sich unter beträchtlicher Temperaturerhöhung auf; wird die Lösung mit einer Quantität Vitriolöl versetzt, welche gleich dem Gewicht der Salpetersäure oder noch etwas grösser ist, so bildet das Ganze in einer halben Stunde eine krystallinische Masse, welche man am besten auf einem mit Asbest verstopften Trichter sammelt, mit kaltem Wasser wäscht, zwischen Papier presst und aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

8 Grm. Erythroglucin und 2 Unzen rauchende Salpetersäure gaben 14,5 Grm. der gereinigten Nitroverbindung.

I. 0,3965 Grm. Substanz mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,2330 Grm. Kohlensäure und 0,075 Wasser.

II. 0,5150 Grm, gaben 0,3000 Grm. Kohlensäure und 0,0986 Grm. Wasser.

III. 0,2725 Grm. Substanz gaben nach Dumas' Methode 43,5 C.C. Stickstoff bei 10° C. oder 40,51 C.C. bei 760 Mm. und 0° C. = 0,05064 Grm.

0,2725 Grm. lieferten also 0,05064 Grm. Stickstoff oder 18,59 p.C.

	Theorie.		I.	II.	III.
C_8	= 48	15,90	16,03	15,89	—
H_6	= 6	1,98	2,11	2,12	—
N_4	= 56	18,55	—	—	18,59
O_{24}	=192	63,57	—	—	—
	302	100,00			

Das Erythroglucin wurde aus der Nitroverbindung wieder dargestellt, indem es in mit Ammoniak fast gesättigtem Alkohol aufgelöst wurde, worauf ein Strom von Schwefelwasserstoff eine Zeit lang durch die Lösung geleitet wurde. Nach 24stündigem Stehenlassen wurde die Behandlung mit Schwefelwasserstoff wiederholt; eine grosse Quantität Schwefel hatte sich dabei abgeschieden; nach

Digitized by Google

einiger Zeit wurde der Alkohol durch Destillation entfernt, der Rückstand vollständig mit siedendem Wasser extrahirt, und die Lösung filtrirt. Das Filtrat wurde mit thierischer Kohle behandelt und dann freiwillig verdunsten gelassen. Die Krystalle wurden zwischen Fliesspapier gepresst und in einer geringen Quantität Wasser aufgelöst. Nach einigen Wochen hatten sich grosse wohl charakterisirte Krystalle von Erythroglucin abgeschieden zusammen mit wenigen, an einander gereihten Nadeln.

LI.

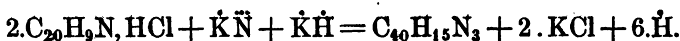
Ueber einige Derivate des Naphthylamins.

Die Zersetzungsproducte, welche W. H. Perkin und A. Church früher durch Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf Naphthylaminsalze erhielten (s. dies. Journ. LXVIII, 249) sind von ihnen einer genaueren Untersuchung unterworfen worden und die damals aufgestellte Formel hat sich nicht als die einer einheitlichen Verbindung, sondern als die eines Gemenges herausgestellt. (Journ. Chem. Soc. [2] I, 207.)

Wenn ein Methylaminsalz mit salpetrigsaurem Kali vermischt wird, so entsteht stets ein Niederschlag, der ein Gemenge von braunen und rothen Substanzen in verschiedenen Verhältnissen ist. Löst man den dunkelbraunen Niederschlag in Weingeist auf, so setzt die Lösung nur wenige dunkelgefärbte Krystalle ab, aus der Lösung des hellbraunen Niederschlags dagegen erhält man eine reichliche Menge schöner orangerother Nadeln mit grünem Metallreflex, in welche die dunkelgefärbten Krystalle durch wiederholtes Umkrystallisiren ebenfalls übergehen.

Diese Nadeln bestehen aus $C_{40}H_{15}N_3$, einer Base, welche die Verff. *Azodinaphtyldiamin* nennen und mit der rationellen

Formel $\left.\begin{matrix} C_{20}H_7 \\ N \end{matrix}\right\} N \quad \left.\begin{matrix} H \\ C_{20}H_7 \end{matrix}\right\} N$ ausstatten. Man erhält sie am leichtesten und reinsten, wenn auf 2 Aeq. salzsaures Naphthylamin 1 Aeq. salpetrigsaures Kali und 1 Aeq. Kalihydrat genommen werden:



$$2.C_{20}H_9N, HCl + \dot{K}\dddot{N} + \dot{K}\dot{H} = C_{40}H_{15}N_3 + 2.KCl + 6.\dot{H}.$$

Die Eigenschaften des Azodinaphtyldiamins sind folgende: unlöslich in kaltem Wasser, ertheilt es Wasser von 100⁰ eine gelbe Farbe; in Alkohol, Aether und Benzin löst es sich nur kochend in grösserer Menge.

Mit den meisten Säuren giebt es eine violette Lösung, in welcher durch Alkalien und selbst durch Wasser die ursprüngliche orangerothe Färbung wieder hergestellt wird. Vitriolöl färbt die Krystalle grün und bei Zusatz von sehr wenig Wasser intensiv blau, bei viel Wasserzusatz violett. Concentrirte Salpetersäure löst unter Gasentwickelung die Base mit brauner Farbe, die nachher braunroth wird und Wasser bewirkt einen braunen Niederschlag.

Kalilauge entwickelt bei längerem Kochen einen Antheil Naphtylamin.

Bei 135⁰ C. schmilzt die Base zu einer blutrothen Flüssigkeit mit metallisch grünem Glanz.

Mit *Salzsäure* scheint die Base mehrere Verbindungen zu bilden. Eine halb gesättigte alkoholische Lösung derselben giebt bei Zusatz von wenig wässeriger Salzsäure goldig glänzende braune Prismen, welche aus $(C_{40}H_{15}N_3)_4HCl$ bestehen.

Setzt man zu einer heissen weingeistigen Lösung der Base etwa $\frac{1}{10}$ ihres Volums von starker wässeriger mit ihrem gleichen Volum Alkohol vermischter Salzsäure, so scheiden sich allmählich dunkel purpurrothe Krystalle aus, über Schwefelsäure getrocknet $C_{40}H_{15}N_3, HCl$.

Wird eine heisse alkoholische Lösung mit grossem Ueberschuss concentrirter wässeriger Salzsäure versetzt, so erstarrt das Gemisch zu einem Haufwerk gelbbrauner Krystalle mit grünem Reflex. Diese bestehen, mit Salzsäure

Digitized by Google

gewaschen und über Schwefelsäure und Kali getrocknet, aus $C_{40}H_{15}N_3, 2 . HCl$.

Von diesen drei Salzen löst sich das erste in Alkohol, mit orangerother, das zweite mit carmoisinrother, das dritte mit violetter Farbe. Versucht man die beiden letzteren aus Weingeist umzukrystallisiren, so zersetzen sie sich theilweis in das erste. Waschen mit kaltem Wasser, wenn es nicht zu lange fortgesetzt wird, zersetzt diese Salze nicht, heisses Wasser und Alkalien entziehen einen Theil Säure. Doppelsalze mit Platinchlorid scheinen sie nicht zu liefern.

Mit *Schwefelsäure* giebt die heiss gesättigte Lösung der Base sogleich, die kalt gesättigte allmählich grünlich braune Krystalle von goldig metallischem Glanz, die über Schwefelsäure getrocknet aus $(C_{40}H_{15}N_3)_2\dot{H}_2\dddot{S}_2$ bestehen und sich in Alkohol mit rother Farbe lösen.

Fortgesetztes Kochen der Base mit Salzsäure zersetzt sie in salzsaures Methylamin und eine neue Substanz.

Wird Chlorbenzoyl mit der fein gepulverten trocknen Base so lange erhitzt, bis sie sich gelöst hat, so füllt sich die erkaltende Flüssigkeit mit glänzenden dunkelrothen Krystallen, die bei einer zweiten derartigen Behandlung unverändert bleiben. Man reinigt sie durch Behandlung mit Kali und heissem absoluten Alkohol, worin sie fast unlöslich sind. Das so dargestellte Präparat ist *Benzoylazodinaphtyldiamin* $C_{54}H_{19}O_2N_3 = \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_{20}H_7\\N\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{20}H_7\end{matrix}\right\}N\end{matrix}\right.$ mit folgenden Eigenschaften: äusserlich der ursprünglichen Base ähnlich, chemisch aber verschieden. Sehr beständig, ohne Zersetzung schmelzbar, ganz unlöslich in Wasser, löslich in kochendem Weingeist, um eben die Lösung gelb zu färben; Zusatz von Salzsäure in grossem Ueberschuss röthet und verdunkelt diese Lösung, ohne sie violett zu färben. In Schwefelsäure löst sich die neue Verbindung mit intensiv blauer Farbe. Unlöslich in Aether kann sie aus Benzin oder Chlorbenzoyl umkrystallisirt werden. Alkoholische Kali- oder Natronlösung nimmt sie mit Orangefarbe auf, Wasser fällt sie wieder

Digitized by Google

als gelbes Pulver. Fortgesetztes Kochen mit Kalilösung zersetzt einen Theil davon.

Chloracetyl und Chlorcumyl geben analoge Substitutionsproducte.

Eine alkoholische Lösung des Azodinaphthyldiamins, mit Salzsäure und Zinngranalien behandelt, entfärbt sich, und die durch Schwefelwasserstoff vom Zinn befreite Lösung liefert verdampft die salzsauren Verbindungen einer oder mehrerer neuen Basen.

In wasserfreier Citraconsäure löst sich das Azodinaphthyldiamin mit tiefer Purpurfarbe, die bald in gelbbraun übergeht. Das gewaschene Product hat saure Eigenschaft und liefert mit Alkohol und Salzsäure wieder die ursprüngliche Base. Wahrscheinlich ist es die Citraconsäure der Naphthylreihe.

LII.

Bereitung des grünen Anilins.

(Auszug aus dem Moniteur scientif. 1863, 176 p. 362).

Die erste Notiz über eine Reaction, die grünes Anilin hervorruft, ist von Herrn Usèbe, einem Chemiker in Paris gegeben. Derselbe schlug vor, krystallisirtes rothes Anilin in einem Gemisch von Alkohol mit Schwefelsäure oder Salzsäure zu lösen, und eine gewisse Menge Aldehyd oder Holzgeist hinzuzufügen. — Die Lösung wird dann sofort violett und geht allmählich in lebhaftes Blau über. (Diese Reaction ist sehr unbeständig und unsicher). Wenn dieser Punkt eingetreten ist, fügt man eine gewisse Menge unterschwefligsaures Natron hinzu, worauf die Lösung beim Erwärmen eine schöne grüne Farbe annimmt.

Diesem Verfahren haften viele Uebelstände an, die nicht angeführt zu werden brauchen, da man sie jetzt zu vermeiden weiss.

Digitized by Google

Jetzt wendet man folgendes viel einfacheres und schnelleres Verfahren an.

Man nimmt:

150 Grm. krystallisirtes rothes Anilin (schwefelsaures Rosanilin).

450 Grm. einer erkalteten Mischung von 3 Kilogrm. Schwefelsäure und 1 Kilogrm. Wasser.

Wenn darin das Roth völlig gelöst ist, fügt man 225 Grm. Aldehyd hinzu.

Das Gemisch erhitzt man im Sandbade. Von Zeit zu Zeit nimmt man mit einem Glasstabe einen Tropfen heraus und bringt ihn in schwach angesäuertes Wasser. Sobald man eine schöne dunkelgrüne Lösung erhält, unterbricht man die Erhitzung und trägt die Mischung allmählich in 30 Liter kochenden Wassers ein, denen man sogleich 450 Grm. unterschwefligsaures Natron, in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst, zufügt.

Man kocht nur einige Minuten. Alles Grün bleibt in Lösung und dient so zum Färben der Seide.

Es versteht sich von selbst, dass man beim Arbeiten im Grossen unangreifbare Gefässe, von Steingut, Blei oder emaillirtem Eisen anwenden muss.

Das Grün ist sehr schön, besonders bei Kerzenlicht, wodurch es sich von allen übrigen unterscheidet.

Bis jetzt ist es noch nicht gelungen, es in fester Gestalt oder wenigstens von concentrirterem Gehalt herzustellen, um es leichter und mit geringeren Kosten versenden zu können.

(Hr. Usèbe reklamirt Moniteur scientif. 177, p. 432 vorstehende anonym veröffentlichte Vorschrift als sein patentirtes Eigenthum).

Digitized by Google

LIII.

Ueber das Atropin.

In Bezug auf die Zersetzungsproducte dieses Alkaloids sind jüngst zwei Mittheilungen gemacht worden, von Dr. E. Pfeiffer und Dr. Kraut, welche beide darin übereinstimmen, dass in dem Atropin eine Molekülgruppe, nahe zum Benzoyl gehörig oder selbst Benzoyl, existirt.

Pfeiffer (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXVIII, 273) destillirte zunächst das Atropin (2 Th.) mit zweifach chromsaurem Kali (5 Th.) und Schwefelsäure (15 Th.) und beobachtete dabei den Geruch des Bittermandelöls, auch ein Paar Tropfen anscheinend dieses Aldehyds, und erhielt eine ziemliche Menge Benzoësäure als Schaum auf der rückständigen grünen Flüssigkeit. Die Ausbeute an dieser Säure betrug etwa $\frac{1}{4}$ vom Gewicht des angewandten Alkaloids und zeigte alle Eigenschaften derselben (Schmelzpunkt 120°, Zusammensetzung $C_{14}H_6O_4$). Die grüne Flüssigkeit enthielt den Stickstoff des Atropins als Ammoniak, wenigstens konnte der Verf. keine andere flüchtige Base durch Destillation erhalten.

Bei der Destillation des Atropins mit 6 Th. Natronhydrat in 15 Th. Wasser ging eine flüchtige Base über, die mit Salzsäure ein krystallisirtes Salz und dieses mit Platinchlorid eine schmierige Masse liefert. Die Base wird durch Natronlauge als ammoniakalisch süsslich riechendes Oel abgeschieden und scheint, so weit die unvollkommenen Versuche gestatten zu schliessen, sauerstofffrei zu sein. Ihre Formel ist vorläufig nicht zu bestimmen, denn die etwas zerfliessliche salzsaure Verbindung gab 54,4 p.C. C, 10,0 p.C. H, 20,7 p.C. Cl und 10,1 p.C. N — Verlust 4,8 p.C.

An Natron gebunden blieb eine Säure, deren Salz als farblose harzige Masse auf der überschüssigen Lauge schwamm und von letzterer getrennt, in Wasser gelöst, mit Kohlensäure behandelt, eingedampft und mit Alkohol vom $\dot{Na}\ddot{C}$ ausgezogen, in der weingeistigen Lösung zur Trockne gebracht wurde. Es löste sich in absolutem Alkohol und

Digitized by Google

konnte nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Die schwach alkalisch reagirende wässerige Lösung desselben giebt bei Zusatz von Salzsäure ölige Tropfen, die nachher krystallinisch erstarren, schwer in kaltem Wasser sich lösen und bei Behandlung mit heissem Wasser einen harzartigen sauren Rückstand von süsslichem Geruch zeigen. Das Filtrat giebt blendend weisse rhombische Tafeln, die bei 98° schmelzen, bei 105° unzersetzt in weissen Nadeln sublimiren und dabei stechend wie Benzoësäure riechen. Die Säure hatte etwa die Zusammensetzung $C_{48}H_{24}H_{10}$.

	1.	2.	Berechnet.
C	72,6	73,6	73,5
H	5,9	6,1	6,1
O	—	—	

Wenn man aber annimmt, dass eine kleine Beimengung des harzartigen Productes den Gehalt an Kohlen- und Wasserstoff vermindert erscheinen lässt, so kann man für die Säure auch die Formel $C_{20}H_{10}O_4$ aufstellen, welche 74,1 C und 6,2 Wasserstoff verlangt und dann steht diese Säure in derselben Beziehung zur Cuminsäure wie die Acrylsäure zur Propionsäure.

[Bei einer solch willkürlichen Annahme, da die Relation des harzartigen Products in seiner Zusammensetzung zu der Säure ganz unbekannt ist, könnte man noch manch andere Formel berechnen und wenn man vielmehr den Kohlen- und Wasserstoffgehalt der Analyse 1 zu Grunde legt, so scheint diese Säure eher Kraut's Atropasäure zu sein, als eine andere. D. Red.]

Kraut (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXVIII, 280) behandelte Atropin mit heiss gesättigtem Barytwasser im zugeschmolzenen Rohr bei 100° und erhielt nach einiger Zeit eine klare farblose Lösung, die bei der Destillation nur Spuren einer flüchtigen Base gab. Beim Einleiten von Kohlensäure fiel reiner kohlensaurer Baryt und das Filtrat davon enthielt nur Spuren von Baryt. Beim Eindampfen hinterliess es einen farblosen Firniss, der erst nach langer Zeit zu krystallisiren begann und diese Krystallisation enthielt allen noch anwesenden Baryt. Mit wenig Wasser entfernt man die Mutterlauge leicht davon und diese enthält

Digitized by Google

das unkrystallisirbare Salz der Atropasäure und der Base Tropin. Bei Zusatz von Salzsäure zur concentrirten wässerigen Lösung scheidet sich die Säure anfangs milchig, dann in Nadeln aus und den gelösten Rest entzieht man durch Aether. Die Entstehung dieser beiden Körper aus dem Atropin veranschaulicht die Gleichung:



$$C_{34}H_{23}NO_6 + 2.\dot{H} = \underset{\text{Atropasäure.}}{C_{18}H_8O_4} + \underset{\text{Tropin.}}{C_{16}H_{17}NO_4}.$$

Die *Atropasäure* krystallisirt aus Weingeist in luftbeständigen monoklinen Tafeln mit den Flächen a : b : ∞c, ∞a : b : ∞c, a : ∞b : ∞c und untergeordnet ∞a : b : c. Sie schmilzt bei 105,5°, die heiss gesättigte Lösung in Wasser scheidet Oeltropfen aus, die während des Erkaltens zu einem Krystallbrei erstarren. Ihr Kalksalz krystallisirt sehr schön und scheint 3 At. Wasser zu enthalten, die bei 115° noch nicht völlig entweichen, (Versuch 13,94 p.C., Rechnung 14,43 p.C. Wasser) $C_{18}H_7CaO_4 + 3.\dot{H}$. Demnach ist die Atropasäure isomer mit Zimmtsäure.

Das *Tropin* ist noch nicht völlig rein gewonnen. Das salzsaure Salz krystallisirt in Nadeln, die sich leicht lösen und mit Silberoxyd eine stark alkalische Lösung geben. Die Base zieht Kohlensäure an und verändert sich leicht weiter. Das in schönen orangerothen Krystallen anschiessende Platindoppelsalz besteht aus $C_{16}H_{17}NO_4HClPtCl_2$. Mit Barytwasser zerlegt sich das Tropin bei 190° ein wenig und mit Wasserdämpfen verflüchtigt sich eine Spur desselben. Das zerfliessliche *atropasaure Tropin* $C_{34}H_{28}NO_{11}$ wirkt nicht auf die Pupille und ist unkrystallisirbar. Rauchende Salzsäure zersetzt Atropin ebenfalls in Tropin, aber die Säure konnte bisher nicht krystallisirt erhalten werden, und ist daher ihre Identität mit Atropasäure noch fraglich.

Digitized by Google

LIV.

Neue Isomeren der Benzoëgruppe. Nitrodracylsäure. Amidodracylsäure. Azoamidodracylsäure.

Die krystallisirte Säure, welche durch Behandlung des Toluols mit Salpetersäure entsteht, ist nach J. Wilbrand und F. Beilstein (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXVIII, 257) isomer mit der Nitrobenzoësäure, aber verschieden von dieser. Die Verf. nennen sie mit Boudault und Glénard *Nitrodracylsäure*. Sie liefert eine Reihe Derivate, welche mit denen aus der Nitrobenzoësäure gewonnenen analogen ebenfalls isomer sind, und scheint erst am Ende der Reductionen in die Benzoësäure überzugehen.

Die Verf. stellten die Nitrodracylsäure aus dem Toluol des Steinkohlenöls, welches rein den constanten Siedepunkt 111° C. besitzt (nicht 103,7° nach Church), mittelst rauchender Salpetersäure dar. Das Verfahren ist umständlich im Original beschrieben. Man erhält ein Gemenge der Säure mit Nitrotoluol und zieht daraus erstere durch verdünntes Ammoniak aus. Es ist natürlich auch ein mit Benzol verunreinigtes Toluol anwendbar, da das Benzol bei der Nitrirung keine Säure, sondern Nitrobenzol liefert, welches wie Nitrotoluol von verdünntem Ammoniak nicht gelöst wird. Die rohe Säure, welche aus dem Ammoniaksalz durch Salpetersäure abgeschieden ist, reinigt man durch wiederholtes Lösen und Fällen auf dieselbe Art und zuletzt durch Krystallisiren aus heissem Alkohol.

So gewonnen ist die Nitrodracylsäure, $C_{14}H_5(NO_4)O_4$, in Wasser sehr wenig löslich, bildet glänzende gelbliche Blättchen, schmilzt bei 240°, löst sich leicht in Aether und heissem Alkohol, wenig in kaltem.

Ihr *Ammoniaksalz* $C_{14}H_4(NH_4)(NO_4)O_4 + 4.\dot{H}$ bildet schwach rosenrothe durchwachsene Blätter die leicht verwittern, das *Natronsalz*, grosse, leicht lösliche gelbe Prismen, das *Magnesiasalz* grosse rhomboëdrische Krystalle, das *Kalk-*

Digitized by Google

salz $C_{14}H_4Ca(NO_4)O_4 + 8.\dot{H}$ farblose verwitternde Nadeln, das *Barytsalz* $C_{14}H_4Ba(NO_4)O_4 + 5.\dot{H}$ durchsichtige dicke gelbe Prismen, das *Bleisalz* farblose glänzende wasserfreie Nadeln, das *Silbersalz* farblose wasserfreie Nadeln, der *Aethyläther* grosse Blätter von 57° Schmelzpunkt, der *Methyläther* perlglänzende farblose Blättchen von 96° Schmelzpunkt.

Das *Nitrodracylsäureamid*, aus dem Aether mittelst Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren bereitet, bildet farblose, in Wasser nur wenig, in Alkohol und Aether lösliche Krystallnadeln.

Amidodracylsäure stellt sich am bequemsten durch Reduction der Nitrosäure mit Zinn und Salzsäure dar. Die Lösung liefert beim Verdampfen farblose Blätter oder Säulen von der salzsauren Verbindung $C_{14}H_5(NH_2)O_4HCl$, oder wenn man sie mit kohlensaurem Natron fällt und das Filtrat mit Essigsäure ansäuert, farblose haarförmige Nadeln der freien Säure, die beim Stehen sich leicht röthen. Aus nicht zu concentrirter Lösung und langsam scheidet sich die Amidodracylsäure in glänzenden concentrischen Krystallbüscheln, oft in Rhomboëdern aus. Sie löst sich in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol sehr leicht, schmilzt bei 186—187°, zersetzt sich aber dabei schon ein wenig.

Reducirt man die Nitrobenzoësäure auf dieselbe Art mit Zinn so scheiden sich beim Verdampfen glänzende Krystallblätter einer Doppelverbindung



$$C_{14}H_5(NH_2)O_4HCl + 2.SnCl$$

aus, die durch Natron und Essigsäure zerlegt Amidobenzoësäure in den bekannten Warzen liefert.

Nitrobenzoësäure mittelst Zink und Salzsäure reducirt giebt Amidobenzoësäure mit denselben Eigenschaften, aber Nitrodracylsäure wird durch Zink und Salzsäure gar nicht angegriffen.

Chemisch unterscheidet sich die Amidodracylsäure ebenfalls von der Amidobenzoësäure. Sie zerfällt nämlich mit Kalihydrat erhitzt leicht in Kohlensäure und Anilin, aber etwas schwieriger als die Anthranilsäure. Dasselbe beobachtete Chancel an der durch Kochen des Amidobenzamids (Carbanilamids) mit Kali erhaltenen Säure (Car-

Digitized by Google

banilsäure) welche die Verf. desshalb wahrscheinlich als identisch mit Amidodracylsäure ansehen. Die Amidobenzoësäure liefert nach Gerland auf diese Art kaum Spuren von Anilin, die von ihm angegebene Identität der Carbanilsäure mit Amidobenzoësäure scheint daher zweifelhaft (freilich erhielt Gerland aus der Carbanilsäure kein Anilin).

Azoamidodracylsäure $C_{28}H_{11}N_3O_8$, bildet sich bei Behandlung der Amidodracylsäure mit Alkohol, der mit salpetriger Säure gesättigt ist. Sie ist orangegelb, krystallinisch, unlöslich in Wasser, fast nicht löslich in kaltem, wenig in siedendem Alkohol und chemisch ganz verschieden von der isomeren aus der Amidobenzoësäure von Griess dargestellten Azosäure. Sie liefert nämlich mit concentrirter Salzsäure unter Stickstoffentwickelung einen röthlichen krystallinischen Körper, der sich zwischen Uhrgläsern als glänzende weisse Schuppen sublimirt und *Chlordracylsäure* ist. Diese Säure $C_{14}H_5ClNO_4$ löst sich in Wasser nur wenig, leicht in Alkohol und verflüchtigt sich nahe ihrem Schmelzpunkte.

Das Filtrat von der Chlordracylsäure giebt beim Verdampfen Krystalle von salzsaurer Amidodracylsäure und demnach zerfällt die Azoamidodracylsäure durch Salzsäure in folgender Weise

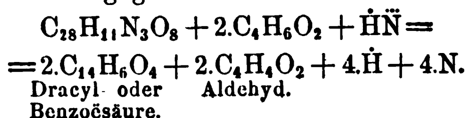


$$C_{28}H_{11}N_3O_8 + HCl = C_{14}H_5ClO_4 + C_{14}H_7NO_4 + N_2.$$

Leitet man durch siedenden Alkohol, in welchem Azoamidodracylsäure sich befindet salpetrige Säure, so löst sich die Azosäure bald auf, Stickstoff entweicht und das von Alkohol befreite, in Soda gelöste und mit Salzsäure wieder gefällte Zersetzungsproduct ist ein rother Niederschlag, der zweimal sublimirt weisse glänzende Nadeln von den Eigenschaften und der Zusammensetzung der Benzoësäure liefert. Die Verff. lassen es trotz der Uebereinstimmung in allen Eigenschaften doch noch unbestimmt, ob er nicht eine eigenthümliche Säure, die *Dracylsäure* sei, die Grundlage aller erwähnten Derivate. Darüber müssen weitere Versuche entscheiden.

Digitized by Google

Die Zersetzung geschieht in dieser Weise



$$C_{28}H_{11}N_3O_8 + 2.C_4H_6O_2 + \dot{H}\dddot{N} =$$
$$= 2.C_{14}H_6O_4 + 2.C_4H_4O_2 + 4.\dot{H} + 4.N.$$

Dracyl- oder Benzoësäure. Aldehyd.

LV.

Ueber Trinitrokressol und Chrysanissäure.

Die Vermuthung Kolbe's über die Identität dieser beiden Körper haben Dr. W. Kellner und Dr. F. Beilstein (Ann. d. Chem. CXXVIII, 164) nicht bestätigt gefunden, ja dieselben sind unter einander nicht einmal isomer.

Das Trinitrokressel (Trinitrokressylsäure) stellten die Verff. nach Duclos' Verfahren aus einem nicht völlig von Phenylsäure freien Kreosot dar, und zogen die dabei entstandene Pikrinsäure durch kochendes Wasser aus, worin die Trinitrokressylsäure nur sehr wenig löslich ist.

Der Unterschied zwischen dieser Säure und der Chrysanissäure zeigt sich darin, dass die erstere in Alkohol leichter sich löst und daraus in gelben Nadeln anschiesst, während die Chrysanissäure goldglänzende Blätter bildet, ferner darin dass die alkoholische Lösung der letzteren mit Chlorwasserstoff ganz leicht chrysanissauren Aether liefert, das Trinitrokressol aber gar nicht.

Amibinitrokressol $C_{14}H_7N_3O_{10} = C_{14}H_5(NH_2)(NO_4)_2O_2$ entsteht, wenn eine gesättigte alkoholische Lösung von Trinitrokressol mit Ammoniak vermischt und warm mit Schwefelwasserstoff gesättigt wird. Die rothe durch Abdunsten von Alkohol befreite Lösung wird verdunstet, mit ammoniakalischem Wasser ausgezogen und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol und Wasser erhält man sie endlich in gelben Nadeln, die gar nicht in kaltem, wenig in kochen-

Digitized by Google

dem Wasser, leicht in Alkohol und noch leichter in Aether sich lösen. Am besten krystallisirt ihr Magnesiasalz in langen Nadeln. Ihre Lösung giebt gelbe Niederschläge mit Silber-, Uran-, Thonerde, Cadmiumsalzen und Sublimat, braungelbe mit Zinkacetat, ziegelrothe mit Bleinitrat, grüne mit Kupfer- und Nickelnitrat und schmutzig grüne mit Chromoxydsalz.

Die *Chrysanissäure* wurde nach Cahours' Vorschrift dargestellt. Durch Lösen in Ammoniak und Fällen mit Salpetersäure befreite man die zuerst sich bildende Nitranissäure vom beigemengten Harz, trocknete sie scharf, kochte sie mit rauchender Salpetersäure und goss die Flüssigkeit in viel Wasser. Das ausgeschiedene feste Gemenge wurde auf einem Filter durch verdünntes Ammoniak von der Chrysanissäure befreit und bestand dann aus Bi- und Trinitranisol. Die wässerige Lösung liess eine gelbe flockige Masse fallen, welche sich in einigen Eigenschaften von der Chrysanissäure unterscheidet, sonst dieselben Eigenschaften und gleiche Zusammensetzung hatte. Die Verff. nennen sie vorläufig βChrysanissäure.

Aus dem chrysanissauren Ammoniak durch Salpetersäure abgeschieden und aus Alkohol umkrystallisirt hat die Chrysanissäure alle ihr von Cahours beigelegten Eigenschaften aber eine andere Zusammensetzung. Die Verff. fanden in verschiedenen Fractionen desselben Ammoniaksalzes stets dieselbe Zusammensetzung für die Säure, welche durch einen Mindergehalt von O_2 sich von der Cahours' unterscheidet. Sie fanden $C_{14}H_5(NO_4)_3$.

Das *Ammoniaksalz* bildete hellbraune glänzende Nadeln, ziemlich leicht in heissem Wasser löslich, das *Silbersalz* einen voluminösen gelben Niederschlag, das *Aethyloxydsalz* grosse goldglänzende Blätter mit blauem Schiller.

Amidochrysanissäure $C_{14}H_5(NH_2)(NO_4)_2$, auf analoge Art wie die Amidobinitrokressylsäure dargestellt, krystallisirt in rothen mikroskopischen Krystallen, löst sich nicht in kaltem, schwer in heissem Wasser, leicht in Alkohol, nicht in Aether. Ihr *Ammoniaksalz* scheidet sich in granatrothen Prismen $C_{14}H_4(NH_4)(NH_2)(NO_4)_2 + 2\dot{H}$ des monoklinischen Systems

aus; das *Kalisalz* bildet rothe ziemlich leicht lösliche Nadeln, das *Barytsalz* ebenfalls, ist aber schwerer löslich, die schweren Metalloxydsalze geben fast alle gefärbte Niederschläge.

Azoamidochrysanissäure $C_{14}H_4N_2(NO_4)_2$ entsteht bei Behandlung der alkoholischen Lösung der Amidochrysanissäure mit salpetriger Säure. Sie bildet messinggelbe Krystalle die von kochenden Säuren nicht zersetzt werden, schmelzen und ohne Verpuffung verbrennen.

In verdünntem Ammoniak löst sie sich mit rother Farbe und entbindet beim Erwärmen Stickstoff. Säuren fällen dann aus der Lösung einen gelben Körper, der aus Alkohol in glänzend gelben Blättchen krystallisirt. Derselbe besteht aus $C_{28}H_{10}N_6O_{19}$ und entsteht so: $2.C_{14}H_4N_2(NO_4)_2 + 2.\dot{H} = C_{28}H_{10}N_6O_{19} + 2.N$. Er kann angesehen werden als eine Verbindung der Azoamidochrysanissäure mit einem Körper von der Zusammensetzung des Binitranisols =



$$C_{14}H_4N_2(NO_4)_2 + C_{14}H_6(NO_4)_2O_2$$

und durch dieses Glied würde die Chrysanissäure mit den Derivaten des Anisols oder dessen Isomeren zusammenhängen.

LVI.

Einwirkung des Broms auf Zimmtsäure.

Unter Leitung v. Gorup's hat Dr. A. Schmitt (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXVII, 319) Versuche über das Verhalten des Broms gegen Zimmtsäure angestellt, deren Resultat die Entdeckung derjenigen Säure ist, welche die Lücke zwischen der Toluyl- und Cuminsäure ausfüllt.

Die Einwirkung des Broms auf Zimmtsäure liefert unter ungleichen Bedingungen verschiedene Producte. Wenn Zimmtsäure direct mit Brom vermischt wird, so bleibt stets ein Antheil der Säure unangegriffen, auch wenn man die Brommenge steigert. Erhitzt man bis 100° in zugeschmolzenen Röhren, so bilden sich Substitutionsproducte. Das

Digitized by Google

Verfahren, welches der Verf. anwandte, bestand in dem Hinstellen der Zimmtsäure in Bromdampf bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Behandlung derselben mit Bromgas in einem geeigneten Apparat bei 100°. Beide Methoden führen zu demselben Ziel. Die Zimmtsäure nimmt hierbei um etwas mehr als ihr Gewicht zu (1 Th. lieferte 2,12, 2,04, 2,07 Th.) und das Product ist eine neue gebromte Säure, welche durch Addition von 2 Aeq. Brom zu 1 Aeq. Zimmtsäure entstanden ist.

Der Verf. bezeichnet dieselbe als *Bibromcumoylsäure* und fand an ihr folgende Eigenschaften: leicht löslich in kaltem, noch leichter in heissem Alkohol mit starksaurer Reaction; unlöslich in kaltem Wasser, in heissem zersetzbar. Aus Alkohol krystallisirt sie am besten in rhombischen Platten, die geruchlos sind und beim Erhitzen schmelzen, dann sich mit aromatischem Geruch zersetzen. In Aether leicht löslich, in concentrirter Schwefelsäure kalt nicht, heiss zersetzt. Geschmack bitter und zusammenziehend. Zusammensetzung $C_{18}H_8Br_2O_4$.

Das *Barytsalz*, $C_{18}H_7Br_2BaO_4$, mittelst Barytwasser und der Säure dargestellt, bildet mikroskopische Krystalle, die sich in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol und Aether sehr leicht lösen, bitter und herbe schmecken, neutral reagiren und schon bei 100° mit einem eigenthümlichen hyazinthähnlichen Geruch sich zerlegen.

Das *Natronsalz*, $C_{18}H_7Br_2NaO_4$, ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, schmeckt ätzend und bitter, zersetzt sich bei 100° nicht, in Wasser gelöst bei längerem Stehen sich trübend, giebt mit Eisenchlorid einen weisslich gelben, mit Bleizucker, Zinnchlorid und Quecksilberoxydulnitrat weisse Niederschläge, mit Kupfervitriol weissliche Trübung.

Kocht man die Säure mit Wasser in einer Retorte, so destillirt ein neutrales bromhaltiges Oel über und im Rückstand bleibt eine krystallisirbare Säure. Beide Producte hat der Verf. bis jetzt nicht von constanter Zusammensetzung erhalten können.

Das gelbliche Oel, welches einen stark hyazintähnlichen Geruch besitzt, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether

Digitized by Google

leicht löslich ist, beim Erhitzen sich dunkel färbt und zersetzt, besteht über Chlorcalcium entwässert in 100 Theilen aus

C	50,91
H	4,04
Br	43,45
	98,40

woraus sich keine Formel berechnen lässt.

Die Säure, welche bei jedem neuen Lösen in Wasser sich partiell zersetzt, scheint die Zusammensetzung $C_{18}H_9BrO_6$ oder eine ähnliche zu haben.

Behandelt man die Bibromcumoylsäure nach Kekulé mit Natriumamalgam, so geht sie in die *Cumoylsäure* über, welche bei Uebersättigung mit verdünnter Schwefelsäure als zusammenhängende krystallinische Masse neben grossen Nadeln sich ausscheidet. In warmem Wasser lösen sich letztere leicht, erstere nur sehr wenig und auf diese Art trennt man beide Producte. Was diese Nadeln sind, weiss der Verf. noch nicht, aber sie scheinen eine der Cumoylsäure ähnliche Säure zu sein.

Die Cumoylsäure gewinnt man durch Verdunsten ihrer alkoholischen Lösung im Vacuo gut krystallisirt in Gestalt langer Nadeln von intensiv saurem Geschmack, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, in geringer Wärme schmelzbar, in stärkerer flüchtig und sublimirbar als ein zum Niessen heftig reizender Dampf. Ihre Zusammensetzung ist $C_{18}H_{10}O_4$.

Sie ist demnach entweder die dem Cumol $C_{18}H_{12}$ zugehörige Säure oder wenigstens eine derselben isomere.

Digitized by Google

LVII.

Ueber eine Verbindung von Stärkezucker, Glucose *(dextro glucose)* mit Bromnatrium.

Löst man nach J. Stenhouse (Journ. of the chem. Soc. [2] Vol. I, 297) zwei Aequivalente Glucose, dargestellt aus Stärke vermittelst Schwefelsäure, und ein Aequivalent Bromnatrium in einer kleinen Quantität Wasser, und überlässt die Lösung an einem warmen Orte der freiwilligen Verdunstung, so scheiden sich Krystalle ab, welche, ein wenig mit kaltem Wasser gewaschen und zweimal aus siedendem Alkohol umkrystallisirt folgende Zusammensetzung haben:

Die Verbindung wurde in gewöhnlicher Weise der Analyse unterworfen: —

I. 0,4435 Grm. bei 100° getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben 0,5045 Grm. Kohlensäure und 0,207 Grm. Wasser.

II. 0,374 Grm. gaben 0,428 Grm. Kohlensäure und 0,169 Grm. Wasser.

III. 1,267 Grm., bei 100° getrocknet gaben 0,513 Grm. Bromsilber.

		Theorie.	I.	II.	III.
C_{24}	= 144	31,11	31,02	31,21	—
H_{24}	= 24	5,18	5,18	5,02	—
O_{24}	= 192	41,47	—	—	—
Na	= 23	4,96	—	—	—
Br	= 80	17,28	—	—	17,23
	463	100,00			

Aus diesen Analysen folgt, dass die Formel der Verbindung $C_{24}H_{24}O_{24}$, NaBr ist.

Diese Verbindung ist augenscheinlich wasserfrei, denn nach dem Trocknen im Vacuo verlor sie nicht mehr an Gewicht, als sie längere Zeit einer Temperatur von 100° ausgesetzt wurde. Die correspondirende Chlornatriumverbindung, von Calloud entdeckt, ist von Lehmann und Erdmann, Soubeiran u. A. analysirt worden.

Digitized by Google

Nach Prof. Miller's Messung sind die Krystalle Rhomboëder mit dem Kantenwinkel 103° 20', welche Zahl wegen der unebenen Flächenausbildung jedoch nur als eine approximative zu betrachten ist. Es sind Krystalle mit gleichem Ergebniss gemessen, die sich sowohl aus wässeriger, wie aus alkoholischer Lösung abgeschieden hatten.

Demnach scheinen diese Krystalle isomorph mit der von Kobell und Schabus krystallographisch bestimmten Verbindung von Kochsalz mit Traubenzucker zu sein. [Es ist diess auffallend, da die letztere aus $C_{24}H_{24}O_{24}NaCl + 2.\dot{H}$ besteht.]

An der hexagonalen Form der obigen Verbindung kann nicht gezweifelt werden, da Prof. Miller durch einen in Oel getauchten Krystall im Polarisationsapparate die Ringe einaxiger Krystalle beobachtete.

Es wird daher Pasteur's Angabe über die ein- und einaxige Form des Chlornatrium-Traubenzuckers durch die erwähnte Bromnatriumverbindung nicht unterstützt. [Es entsteht aber andererseits ein neuer Zweifel wegen der nicht analogen Zusammensetzung der Bromnatrium- und Chlornatrium-Verbindung. D. Red.]

LVIII.

Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Königsberg.

Von

G. Werther.

(Fortsetzung v. Bd. XCII, 140.)

XIII. Beiträge zur Kenntniss des Thalliums.

Von meinen ferneren Untersuchungen über die Verbindungen des Thalliums erlaube ich mir für jetzt nur noch

Digitized by Google

die Resultate in Bezug auf einige Oxydulsalze mitzutheilen und hoffe später die wenigen anscheinend der Analyse lohnenden Oxydsalze ebenfalls zu einigermassen befriedigendem Abschluss bringen zu können.

Die Thatsache über den Isomorphismus des Thalliumoxyduls mit dem Kali, welche ich durch die Doppelsulfate aus der Magnesiareihe festgestellt habe, lässt also keinen Zweifel darüber dass man mit R Böttger und Dumas dem Thallium in der systematischen Anordnung der unzerlegten Körper seinen Platz neben dem Kalium anweisen müsse und nicht, wie Crookes und Miller meinen, neben Blei und Silber. Ich habe diesen Isomorphismus verfolgt sowohl durch die Gemische der verschiedenen Doppelsulfate, als auch durch mehre selensaure Doppelsalze und endlich auch durch Gemische, welche einerseits Kali und Thalliumoxydul, andererseits Magnesia, Zinkoxyd, Kupferoxyd neben Selensäure gleichzeitig enthielten. Alle diese isomorphen Gemenge zeigten überwiegend die früher beschriebene Krystallgestalt des Zinkoxyd-Thalliumsulfats die aus der Reihe der Selensäure aber unterschieden sich durchschnittlich durch die stete Abwesenheit von $2r'$, ausserdem durch einige andere Abänderungen, welche ich zum Anlass genommen für spätere Untersuchungen über den Einfluss des Eintritts verschiedener Metalloxyde in ein isomorphes Gemenge auf die Abänderung in der Krystallform desselben.

Beiläufig bemerke ich noch, dass das *selensaure Zinkoxydthalliumoxydul*, $\dot{Z}n\dddot{S}e + \dot{T}l\dddot{S}e + 6.\dot{H}$ bei der Messung die Resultate gab:

$$\left.\begin{array}{l} c : p = 102^0\ 50' \\ p : p = \ \ 71^0\ 12' \\ c : q = 154^0\ \ 9' \end{array}\right\} \text{daraus} \quad \begin{array}{l} o = 74^0\ 9' \\ \\ a : b : c = 0{,}7442 : 1 : 0{,}5036. \end{array}$$

Dieses Salz gleicht dem entsprechenden Sulfat durchaus, ist aber in Wasser schwerer löslich.

Ich habe den Isomorphismus auch durch andere einfache Salze des Thalliums zu verfolgen gesucht und habe dazu das bei vorläufigen Versuchen scheinbar leicht krystallisirende Hyposulfat gewählt.

Das *unterschwefligsaure Thalliumoxydul* $\dot{T}l\ddot{\bar{S}}$ krystallisirt wasserfrei wie das entsprechende Kalisalz, ist sehr leicht

Digitized by Google

in Wasser löslich und scheidet sich aus solcher Lösung bei schnellem Verdunsten in zusammengewachsenen tafelförmigen, bei langsamem Verdampfen über Schwefelsäure in theilweis einzelnen glasglänzenden Individuen aus. Es ist mir aber keins dergleichen zu Gesicht gekommen, welches eine hinlängliche Messung gestattet hätte. Aber trotz der äusseren Verschiedenheit in der Form von unterschwefelsaurem Kali scheint mir doch Isomorphismus derselben nicht unwahrscheinlich, nur sind die Thalliumsalzkrystalle hemimorph und hemiedrisch. Bei Anwendung etwas grösserer Mengen Salzes hoffe ich bestimmbare Krystalle zu bekommen.

Ein Doppelsalz des eben genannten Salzes mit unterschwefelsaurem Nickeloxydul versuchte ich darzustellen, um die neuerdings angeregte Frage über Existenz oder Nichtexistenz unterschwefelsaurer Doppelsalze ebenfalls in einem Beispiel zu prüfen. In der That bekommt man bei freiwilligem Verdunsten der sehr concentrirten Lösung beider Salze lange seidenglänzende Nadeln, dicht in einander verfilzt. Aber trotz des durchaus verschiedenen Aussehens scheinen sie keine bestimmte Verbindung zu sein, denn der Nickelgehalt ist darin zu unbedeutend.

Die Analyse des unterschwefelsauren Thalliumoxyduls habe ich auf die Ermittelung des Verlustes bei 100—110° und bei schwacher Rothgluth beschränkt. Ersterer betrug für 0,535 Grm. Substanz bei 110° 0,003 (hygroskopisches Wasser) und im schwachen Glühen 0,062 = 11,7 p.C. Die Rechnung verlangt 11,3 p.C.

Kohlensaures Thalliumoxydul. Obwohl dieses Salz schon hinreichend von Crookes und Lamy beschrieben und analysirt worden, habe ich doch dasselbe ebenfalls zum Gegenstand meiner Untersuchungen gemacht, hauptsächlich um zu ermitteln, ob nicht auf irgend eine Weise ein Bicarbonat zu erzielen sei, dem man das von Erdmann beobachtete eigenthümliche Verhalten gegen Curcumapapier (s. dies. Journ. XCI, 317) beimessen könne.

Alle Versuche, ein Bicarbonat in fester Gestalt zu gewinnen, sind fruchtlos gewesen. Ich habe die Lösung des an der Luft oxydirten Metalls heiss und concentrirt mit

Digitized by Google

einem Strom gewaschener Kohlensäure behandelt, so dass sich während des Erkaltens eine Menge Krystallnadeln ausschieden (I.). Diese waren das einfache Carbonat. Es wurde dann die Mutterlauge, welche gegen Curcumapapier indifferent war, das eine Mal mit Weingeist gefällt (II), ein anderes Mal unter dem Exsiccator langsam verdunstet, wobei lange breite Blätter anschossen (III), ein drittes Mal unter schwachem Druck mit überschüssiger Kohlensäure erhalten (IV). Stets waren die Krystalle nur das einfache Carbonat, denn von

	Salz im Geissler'schen Apparat Grm.			
I verloren	0,9885	0,093 $\ddot{C}$	= 9,4 p.C.	$Tl\ddot{C}$ enthält 9,4 p.C. $\ddot{C}$
II „	1,54	0,152 „	= 9,87 „	
III „	1,21	0,1125 „	= 9,29 „	
IV „	0,552	0,056 „	= 10,14 „	

[Es ist auch hier das Atomgewicht Tl = 204 zu Grunde gelegt, obwohl ich schon früher andeutete, dass es niedriger zu setzen sei, etwa zu 203,5 oder 203,7].

Schliesslich suchte ich durch Analyse einer auf Curcumapapier neutral reagirenden Lösung die Anwesenheit eines in Lösung existirenden Bicarbonats darzuthun. Wenn ich jedoch, um den Ueberschuss freier Kohlensäure zu entfernen, vorläufig einen kalten Luftstrom durch die Lösung leitete, so hörte nachher ihre Indifferenz gegen Lackmuspapier schon auf, sie bräunte dasselbe. Kurz man mag die Existenz eines Bicarbonats aus den Reactionen gegen Pflanzenfarbstoffe muthmassen, beweisen lässt sie sich nicht. Denn das Bicarbonat, falls es existirt, ist sehr leicht zersetzlich, z. B. schon durch eine sehr kleine Menge Weingeist selbst in sehr verdünnter Lösung, vielleicht sogar durch sehr viel Wasser allein. Wenn man nämlich die gegen Curcumapapier indifferente wässerige Lösung des mit viel Kohlensäure behandelten Salzes zu einer weingeistigen Lösung des Curcumafarbstoffs setzt, so ist anfangs keine Farbenänderung zu bemerken, bald aber tritt Bräunung ein und diese hält Tagelang an und erblasst erst, so weit ich beobachtet habe, nach etwa 5—6 Tagen. Das mit Carbonatlösung gelb bleibende Curcumapapier wird bei schnel-

Digitized by Google

lem Trocknen sofort braun, wie es **Erdmann** beim Liegen an der Luft beobachtete, und bei nachheriger Behandlung mit Kohlensäure wieder gelb, darauf in Wasser gekocht wieder braun und so fort.

Ganz anders sind aber die Erscheinungen gegen den Curcumafarbstoff von Seiten der Lösung des Thalliumoxyduls oder des mit ihm vermischten (also alkalisch reagirenden) Carbonats. Macht man mit dem Metall einige Striche auf Curcumapapier und feuchtet sie an, so bräunen sie sich sofort, verbleichen aber nach nicht langer Zeit. Befeuchtet man die trocken gewordene Stelle, so lässt sich bisweilen die braune Farbe wieder hervorrufen, bisweilen aber auch nicht und meistentheils kein zweites Mal wieder nach erneutem Eintrocknen. Dasselbe Verhalten zeigt ein ganz mit der Lösung des Thalliumoxyduls durchtränktes Curcumapapier. Hält man ein solches gebleichtes Papier über Ammoniak oder tränkt es mit Natronlauge, so kommt auch keine braune Farbe wieder zum Vorschein. Mit einem Worte der Curcumafarbstoff ist zerstört. Die Erklärung dieser Erscheinung suchte ich in der Annahme, dass, da das Thalliumoxydul sich leicht, leichter als man bisher anzunehmen pflegt — an freier Luft in Oxyd $\dddot{Tl}$ umwandelt, während dieser höhern Oxydation Sauerstoff ozonisirt werde und den Farbstoff zerstöre. Es ist mir aber niemals gelungen, auch bei prompter Ueberwachung des Prozesses das muthmasslich entstandene Oxyd nachzuweisen; denn wenn ein verbleichtes Papier der Art mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen wird, lässt sich in dieser Lösung nichts anderes als Thalliumoxydul (durch Jodkalium) nachweisen. Wollte man nun dennoch bei jener Hypothese stehen bleiben, so müsste man die freilich auch nicht gerade unwahrscheinliche Annahme machen, dass sogleich nach seiner Entstehung das Oxyd, sei es durch einen Theil des Ozons oder des dabei entstehenden Wasserstoffsuperoxyds, sei es durch die organischen Bestandtheile reducirt würde. Es scheint mir aber gar nicht nothwendig, zu dieser Erklärung seine Zuflucht zu nehmen, sondern das Thalliumoxydul in Lösung zerstört ebenfalls den Curcumafarbstoff. Setzt man nämlich

Digitized by Google

zu einer weingeistigen Lösung dieses Farbstoffs die Thalliumoxydullösung, so entsteht anfangs Bräunung, aber nach wenigen Minuten ist sie gebleicht und nun vermag weder verdünnte Säure im Ueberschuss die gelbe, noch Alkali im Ueberschuss die ursprüngliche braune Farbe wieder hervorzurufen.

Ueber die Eigenschaften des kohlensauren Thalliumoxyduls, welche von Lamy (s. dies. Journ. LXXXVIII, 174 und 374) angegeben sind, habe ich wie Crookes (Journ. Chem. Soc. April 1864) die Beobachtung gemacht, dass die mit Kohlensäure übersättigte Lösung beim Verdampfen im Wasserbad ein völlig weisses krystallisirtes Salz hinterlässt, und dass nur braungelbe Parthien dazwischen sind, wenn die Lösung noch etwas Oxydulhydrat enthielt, denn dessen Lösung wandelt sich zum grossen Theil beim Verdampfen in braunes Oxyd um. Beim Erhitzen schmilzt das Salz unter theilweiser Zersetzung zu einer grauen Masse — wie Lamy sagt — oder meistentheils, wie ich gefunden habe, zu einer bräunlichen Masse. Dass sich aber Lamy bemüht hat, das spec. Gew. dieser Masse zu bestimmen, muss Wunder nehmen, da dieselbe stets mehr oder weniger beträchtliche Antheile braunen Oxyds beigemengt enthält. Sie löst sich nur zu einem kleinen Theile in Wasser wieder auf und die Lösung in Säuren lässt die Anwesenheit des Oxyds durch Reagentien (Ammoniak, Jodkalium etc.) reichlich erkennen.

Zum Schluss dieser Mittheilungen über Thallium sage ich noch meinem verehrten Freunde Prof. Böttger in Frankfurt, bekanntlich einem der rührigsten und fruchtbarsten Vorarbeiter auf dem Gebiete des Thalliums, meinen besten Dank für die freigebige Versorgung mit dem Material des Metalls, dessen ich besonders zu der Darstellung der krystallographisch zu bestimmenden Salze bedürftig gewesen bin.

Digitized by Google

XIV. Krystallform des Nicotin-Silbernitrats.

Die von Wertheim zuerst beschriebene Verbindung des Nicotins mit salpetersaurem Silberoxyd, welche 2 At. Nicotin und 1 At. Silbersalz enthält, erhielt ich kürzlich in so schönen wohlausgebildeten Krystallen, dass ich sie der Messung unterwarf. Dieselben sind kurze dicke Prismen des zwei- und eingliedrigen Systems, glasglänzend und mit Ausnahme weniger grubiger Stellen sehr glattflächig. Sie enthalten (nach der Rammelsberg'schen Bezeichnungsweise) die Flächen *c*, *p*, *a*, *q* und *r'*. Die Fläche *q* findet sich stets nur an einer Seite der Krystalle und zwar klein, die Fläche *r'* ist ebenfalls stets sehr schmal; vorzugsweise ausgebildet sind *c*, *a* und *p*, weniger gross *a'*. Manchmal vermisst man *q* und *r'* ganz. Die mit * bezeichneten sind der Rechnung zu Grunde gelegt.

	Gemessen	Berechnet.		
*$p : p$ =	84° 12'		o =	85° 10'
an b		an a 95° 48'	A =	115° 24'
*$p : c$ =	86° 25'		B =	119° 42'
*$c : q$ =	140° 50'		C =	110° 9'
$c : a$ =	94° 47'	94° 50'	D =	101° 7'
$c : r$ =	136° 4'	135° 48'	$a : b : c$ =	0,9068 :
$q : q$ =	78° 39'	78° 20'		1 : 0,8175
an b		an c 101° 40'		

LIX.

Die Krystallform des schwefelsauren Thalliumoxyduls

hat V. v. Lang (Philos. Mag. XXV, 248) bestimmt als mit dem schwefelsauren Kali isomorph. Demnach sind es rhombische Prismen (des 1 und 1axigen Systems) mit den Abstumpfungen der scharfen und stumpfen Seitenkanten, von denen die ersteren bedeutend vorwalten, in Combination mit

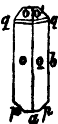
Digitized by Google

dem Grundoctaëder und einem horizontalen Prisma derselben Ordnung ($\infty a : b : c$), so wie endlich mit einem verticalen Prisma zweiter Ordnung ($2a : b : \infty c$). In Summa sind also folgende Flächen vorhanden mit den nebenstehenden Bezeichnungen.

	nach Kopp,	nach Rammelsberg.		Gemessen.
$a : b : \infty c$	∞P	p	p	
$2a : b : \infty c$	$\infty \breve{P} 2$	$2p$		
$a : b : c$	P	o	o	132° 12′; 0 : 0 in der
$\infty a : b : c$	$\breve{P} \infty$	q	q	Axenebene b/c
$\infty a : b : \infty c$	$\infty \breve{P} \infty$	b	b	118° 59′ $q : b$
$a : \infty b : \infty c$	$\infty \bar{P} \infty$	a	a	126° 12′ $p : b$

Daraus ergiebt sich das Axenverhältniss $a : b : c$ = 0,7319 : 1 : 0,5539.

Zusatz. Ich habe ebenfalls kleine diamantglänzende Krystalle dieses Salzes gemessen, in denen die Flächen b und die Hälfte von o überwiegend ausgebildet waren, so dass man die andere Hälfte von o kaum mit der Lupe zu erkennen vermochte. Die Flächen q bildeten äusserst schmale Streifen. Die horizontale Projection giebt ungefähr dieses Bild. Die Krystalle hatten fast das Ansehen von Gypskrystallen. Die Messungen stimmen mit denen von Lang's ziemlich überein.



Gemessen.	Berechnet.	
	an a 107° 20′	
*$p : b$ = 126° 20′	$p : p$ = 72° 40′	$2A$ = 132° 8′
	an b	$2B$ = 113° 4′
$p : a$ = 143° 39′	143° 40′	$2C$ = 86° 26′
*$o : \underline{o}$ = 132° 8′		$a : b : c$
$b : \underline{o}$ = 114° 2′	113° 56′	0,7355 : 1 : 0,5570
$q : \underline{q}$ an c	121° 46′	
$q : b$ = 119° 3′	119° 7′	
$\underline{o} : o'$ = 112° 56′	113° 4′	

Wenn man diese Angaben mit den am schwefelsauren Kali bekannten Winkeln, wie sie z. B. Rammelsberg (Handbuch der krystallographischen Chemie p. 79) aufgeführt hat, vergleichen will, so darf man nicht vergessen, dass

Digitized by Google

die daselbst angenommenen Buchstaben zwar die Lage der Flächen zu den gewählten Axen so ausdrücken, wie es vorstehend in den allgemeinen Ausdrücken a = erste, b = zweite Nebenaxe, c = Hauptaxe angegeben ist; aber der Krystall des schwefelsauren Kalis ist bei Rammelsberg so gestellt, dass die erste Nebenaxe mit der Hauptaxe vertauscht ist und somit bezeichnen die Buchstaben p, q u. s. w. in den Krystallen des Thalliumsulfats nicht identische Flächen; vielmehr ist die Fläche p an letzterem = q am schwefelsauren Kali u. s. w. Nach dieser Stellung würde also das Axenverhältniss im Thalliumsulfat, um es mit dem des $\dot{K}\dddot{S}$ $a : b : c$ = 0,5727 : 1 : 0,7464 vergleichbar darzustellen, so lauten 0,5570 : 1 : 0,7355. W.

LX.

Zusammensetzung des Roheisens.

Ueber diesen noch sehr dunkeln Gegenstand unserer Kenntnisse hat Dr. Hahn (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXIX, 57) durch Studium der beim Lösen in Säuren entstehenden Zersetzungsproducte Licht zu verbreiten gesucht. Der Verf. hat sowohl graues als weisses Roheisen mit Salzsäure zerlegt, um die dabei auftretenden gasförmigen Kohlenstoffverbindungen zu ermitteln.

Die schon von früheren Forschern angedeuteten Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{2n}H_{2n}$ constatirte der Verf. durch Einleiten in Brom. Er erhielt ein Gemisch von Bromüren, deren Siedepunkt zwischen 100 und 180°, da durch Erhitzen der Säure mit dem Eisen trotz der vorgeschlagenen Waschapparate (mit Wasser, Kali und Kupferoxydsalz) sonst flüssige Kohlenwasserstoffe mit bis in das Brom übergehen. Die Siedepunkte der Bromüre deuten auf Gemische von Bromverbindungen vom Aethylen bis Caproylen.

In dem Gas, welches Spiegeleisen verschiedener Quel-

Digitized by Google

len entwickelte, ergaben sich pro 100 Volum: 3,40 1,60 und 1,26 und im grauen Eisen 0,36, 0,41 und 0,28 durch Schwefelsäure absorbirbare Kohlenwasserstoffe.

Den schon von Proust und nachher von Schrötter gewonnenen flüssigen Kohlenwasserstoff, den Schafhäutl für eine Säure hielt, hat auch der Verf. in solcher Menge dargestellt, dass er dessen Siedepunkt bestimmen und die Dampfdichte nehmen konnte. Die Analyse dieses Kohlenwasserstoffs ergab Zahlen, welche ebenfalls nahe bei der Formel $C_{2n}H_{2n}$ liegen. Die Eigenschaften desselben waren: farblos, leichter als Wasser, bei — 20° dickflüssig, von dem bekannten intensiven und unangenehmen Geruch, welcher die Lösung des Roheisens in Säuren kennzeichnet, in der Luft bald gelb und dann dunkelfarbig werdend. Englische Schwefelsäure löst das Oel beträchtlich und entfärbt es, aber bei längerer Berührung zerstört es dasselbe, Nordhäuser Schwefelsäure zersetzt es sofort.

Das mit Schwefelsäure entwässerte Oel begann bei 110° zu sieden, blieb bei 143° etwas constant, stieg dann bis 275 und weiter bis 287°. Der Antheil von 110—275°, durch Soda von etwas schwefliger Säure befreit, und von Neuem destillirt, fing unter 100° an zu sieden und blieb bei 276° eine Zeit lang constant, stieg dann bis 290° und hinterliess ein wenig dunkeln, ranzig riechenden Rückstand, der 202,06 Aequivalentgewicht besass.

Der zwischen 110 und 275° übergehende Antheil ist also ein Gemisch der $C_{2n}H_{2n}$ vom Oenanthylen bis Ceten. Das erste Destillat davon hatte Dampfdichte 6,3 (also $C_{26}H_{26}$), der zweite Antheil 8,20 (also $C_{34}H_{34}$), der dritte Antheil 6,99 (also ($C_{28}H_{28}$), der vierte Antheil 5,92 (also $C_{24}H_{24}$). Der dem Oel den specifischen Geruch verleihende Kohlenwasserstoff ist weit flüchtiger, er entweicht zuerst und wird beobachtet, wenn selbst das aus dem Eisen entwickelte Gas durch viele Waschflaschen, Kali und Kupferlösung und durch eine lange Röhre mit Baumwolle durchpassirt ist. Dann verdichtet Schwefelsäure noch diesen Kohlenwasserstoff, der mit Jod sich verbindet und seinen Geruch verliert.

Es sind aber auch noch andere Kohlenstoffverbindungen, welche bei jenem Process entstehen. Wenn nämlich

Digitized by Google

das letzt erwähnte Gemisch der Kohlenwasserstoffe destillirt wird, so färbt es sich stets wieder gelb und bei etwa 300° braun, bildet mit Chlor oder Bromwasser teigige braune Massen, die den Geruch nach Campher besitzen, mit Jod eine rothe Verbindung, deren Kohlenwasserstoff mit Salpetersäure dunkelblau dickflüssig wird,. Eigenschaften, welche sonst nur den Oelen $C_{20}H_{16}$ zukommen.

Der nach Lösen des Eisens in Salzsäure hinterbleibende Rückstand giebt an Alkohol oder Aether eine gelbe Substanz ab, die durch Wasser ausfällt, in Schwefelsäure sich braun löst, eben so in Alkalien. und welche wahrscheinlich die von Schafhäutl erwähnte Säure ist. Die alkoholische Lösung fällt Bleizuckerlösung gelb.

Das Gas, welches beim Lösen des Eisens durch Kalilauge und saure Kupferchloridlösung gewaschen ist, giebt an Alkohol eine Substanz ab, die eine Quecksilberchloridlösung weiss, neutrale Kupferchloridlösung gelb fällt, der Quecksilberniederschlag enthält Schwefel 1,51, Quecksilber 13,08, Kohlenstoff 3,22, Wasserstoff 0,80 und vielleicht Chlor.

Schliesslich hat der Verf. durch Schmelzen von Kieselfluornatrium, Natrium, Gusstahl und Zink mit Kochsalz einen spröden Regulus von krystallinisch blättrigen Gefüge, weiss und von 7,018 spec. Gew. bei 17° erhalten, der 10,093 p.C. Silicium und 0,884 p.C. Kohlenstoff enthielt und von Salzsäure kaum angegriffen wurde.

Chlornatrium-Eisenchlorür, Silicium, Natrium und Flussspath lieferten beim Schmelzen einen geschmolzenen Regulus, weiss, spiegelnd, spröde von 6,611 spec. Gew. bei 23° leicht löslich in Flusssäure und von der Zusammensetzung Fe_2Si.

Eisenchlorür-Chlornatrium, Kieselfluornatrium und Natrium gaben mehre in Schlacke eingesprengte Metallklumpen von broncebrauner bis grauer Farbe, schwach magnetisch, von 6,239 spec. Gew. bei 19°, welche 30,86 p.C. Silicium enthielten.

Digitized by Google

Die Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen durch Kupferchlorid giebt nach dem Verrf. unzuverlässige Resultate, weil etwas Kohlenstoff in Gestalt einer gasigen Verbindung entweicht.

LXI.

Verbindungen des Siliciums.

Die neuen Verbindungen des Kiesels mit Wasserstoff und Sauerstoff, von denen F. Wöhler (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXVII, 257) Mittheilung macht, gehören zu den ungewöhnlichsten und bemerkenswerthesten, welche die Chemie von den unzerlegten Körpern kennt, wenn man nicht einen Blick auf die sogen. organischen wirft.

Der Ausgangspunkt für die Darstellung derselben ist ein Kieselcalcium, welches aus $CaSi_2$ besteht und vermöge der Darstellungsart unvermeidlich mit mehr oder weniger freiem Kiesel und anderen Kieselmetallen, namentlich mit Kiesel-Eisen-Magnesium-Natrium und Aluminium verunreinigt ist.

Man gewinnt diese Verbindung, deren Eigenschaften schon früher (s. dies. Journ. LXXXVIII, 498) vorläufig und nicht ganz richtig beschrieben sind auf folgende Art: in einem lebhaft glühenden hessischen Tiegel, auf dessen Boden etwas geglühtes Kochsalz geschüttet wird, trägt man zunächst 23 Th. Natrium (in einem Stück) und hierauf sofort ein Gemisch aus 20 Th. krystallisirtem Silicium, 200 Th. geschmolzenem Chlorcalcium und 23 Th. fein zerschnittenem Natrium, von welchem die beiden ersteren in einem warmen Mörser innig durch einander gerieben und darauf in einem warmen trocknen Cylinder mit dem Natrium durch Schütteln innig vermengt sind. Auf diese Schicht kommt im Tiegel eine letzte geschmolzenen Kochsalzes, und dann drückt man die Masse rasch zusammen und feuert bis zur Eisenschmelzhitze.

Digitized by Google

Das Product ist bei gelungener Operation ein einziger Regulus, von dem die stickstoffsiliciumhaltige Schlacke leicht abzuheben ist. Derselbe ist metallglänzend, bleigrau, grossblättrig krystallinisch und sehr veränderlich an Luft und in Wasser. An der Luft zerfällt er allmählich in eine Menge graphitähnlicher Blättchen, in Wasser geschieht dies viel schneller unter langsamer Wasserstoffentwickelung. Die Zusammensetzung fünf verschiedener Proben von verschiedener Darstellung schwankte zwischen

6,68	bis	65,65	freiem Silicium
14,55	„	52,16	gebund. „
9,53	„	34,89	Calcium
0,30	„	2,19	Eisen
0,22	„	3,16	Aluminium
0,39	„	3,35	Natrium
0,17	„	2,48	Magnesium.

Die Beobachtungen während der Analyse, rücksichtlich welcher wir auf das Original verweisen, so wie die nachher zu erwähnende Zersetzungsart lassen keine andere Annahme zu als dass die Hauptverbindung darin $CaSi_2$ sei.

Dieses Kieselcalcium erleidet mit verschiedenen Reagentien die merkwürdigsten Zersetzungen und unter diesen ist die mit Salzsäure vom Verf. am sorgfältigsten studirt worden. Es entsteht dabei eine Verbindung, welche er *Silicon* nennt.

Silicon. Wenn gröblich gepulvertes oder in Wasser zerfallenes Kieselcalcium mit rauchender Salzsäure unter äusserer Abkühlung behandelt wird, so tritt schäumende Wasserstoffentwickelung ein und es scheidet sich das Silicon in orangegelben Blättchen ab, vorausgesetzt, dass in der ganzen Zeit das Licht abgehalten wurde. Man verdünnt, wäscht aus, trocknet zwischen Löschpapier und im Vacuo, alles unter Lichtabschluss. So bereitet sind die orangegelben Blättchen unlöslich in Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Kieselchlorid und Phosphorchlorür, unangreifbar von Chlor, rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure, nur von Flusssäure und Alkalien, selbst Ammoniak, werden sie augenblicklich angegriffen. Erhitzt man sie, so werden sie dunkler gelb, dann entzünden sie sich und verbrennen mit Verpuffung

Digitized by Google

und Funkensprühen, indem Kieselsäure und braunes amorphes Silicium hinterbleiben.

Besonders empfindlich ist das Silicon gegen Licht, während es im Dunkeln, selbst feucht, unverändert bleibt. Im directen Sonnenlicht wird es unter Wasserstoffentwickelung ganz schnell farblos. Es entsteht dabei Leukon (s. unten), welches deshalb bei nicht vorsichtiger Bereitungsweise dem Silicon beigemischt ist. Auch bei Anwendung verdünnterer Salzsäure bildet sich Leukon.

Mit Alkalilösungen verwandelt sich das Silicon unter heftiger Wasserstoffentwickelung in Kieselsäure und bei Gegenwart von Aetzkali wirkt es auf die Lösungen mehrerer Metallsalze kräftig reducirend. Es scheiden sich z. B. aus Kupfer-, Gold-, Silber-, Palladium-Salzen und Osmiumsäure schwarze Pulver aus, die Oxydulsilicate zu sein scheinen. Bleioxyd in Natron gelöst wird zu Metall reducirt.

Die Zusammensetzung des Silicons wurde theils durch Behandlung mit Ammoniak, Ausziehen der entstandenen Kieselerde mit Flusssäure und Bestimmung des rückständigen Siliciums, theils nach Art einer Elementaranalyse ermittelt. Das Ergebniss war in 100 Th.

							Berechnet nach	
							$Si_8H_4O_6$	$Si_6H_3O_4$
Si	67,13	67,78	68,48	68,27	70,75	70,64	68,29	70,5
H	2,48	2,39	2,39	—	—	—	2,44	2,5
O	—	—	—	—	—	—	29,27	27,0

Die Formel $Si_8H_4O_6$ (Si = 14) stimmt mit den 4 ersten Analysen, die Formel $Si_6H_3O_4$ oder $Si_{12}H_6O_8$ mit den beiden letzteren. Da nach der ersten Formel das Silicon bei Behandlung mit Kalilauge 8,5 Gewichtstheile, nach der letztern 9,2 Th. Wasserstoff entwickeln müsste und der Versuch durchschnittlich 8,7 Th. ergab, so meint der Verf. nach einer dieser beiden Formeln müsse es zusammengesetzt sein. Nimmt man die erstere als die richtige an, so erklärt sich die Entstehung folgendermassen:



$$4.CaSi_2 + 4.HCl + 6.\dot{H} = Si_8H_4O_6 + 4.CaCl + 6.H.$$

Leukon. Diese durch Licht und Wasser aus dem Silicon entstehende Substanz ist weiss und hat die Blättchenform der Muttersubstanz. Es scheint das Leukon an

Digitized by Google

der Luft unveränderlich zu sein, entzündet sich erhitzt und verglimmt, an der Luft oder im Röhrchen entwickelt es Wasserstoff, auch bisweilen Kieselwasserstoff. Gegen Alkalien verhält es sich wie Silicon. Es besteht aus $Si_8H_5O_{10}$.

	Berechnet.	Gefunden.	
Si	56,85	56,05	55,07
H	2,53	—	2,70
O	40,62	—	—

Seine Bildung erklärt sich durch die Gleichung



$$Si_8H_4O_6 + 4.\dot{H} = Si_8H_5O_{10} + 3.H.$$

Die Aehnlichkeit des Leukons mit dem von dem Verf. und Buff früher beschriebenen Siliciumoxydhydrat ist so gross, dass ihre Identität höchst wahrscheinlich ist. Denn die Abweichungen im Kieselgehalt sind aus der schwierigen Reindarstellung wohl zu erklären. Aber gesetzt auch, man hält die frühere Analyse, welche zu der Formel $\dot{Si}_3\dot{H}_2$ führte, für entscheidend, dann ist doch höchst wahrscheinlich diese Formel in $Si_6H_4O_{10}$ umzuschreiben und das sogen. Siliciumoxydhydrat ist eine dem Silicon ähnliche Verbindung. Eben so sind das sogen. Kieselchlorür, Kieseljodür und Bromür $3.SiCl + 2.HCl$ etc. in $Si_6H_4Cl_{10}$ etc. umzuändern und einen Beleg dafür, dass hier nicht Wasserstoffsäuren vorhanden sind, giebt die Indifferenz der Verbindung gegen Natrium.

Die wahre Zusammensetzung dieser Silicium-Verbindungen betrachtet der Verf. noch zweifelhaft und empfiehlt sie neuen Untersuchungen.

Eine andere Reihe nicht minder merkwürdiger Kieselverbindungen, deren Zusammensetzung dem Verf. zu enthüllen nicht gelungen ist, entstehen aus dem Kieselcalcium auf andere Weise.

Behandelt man es mit verdünnter Salzsäure, so verwandelt es sich in farblose perlmutterglänzende Blättchen, die gewaschen, zwischen Papier gepresst und im Vacuo getrocknet, an der Luft sich entzünden, verbrennen und braune Kieselsäure hinterlassen. Bisweilen erhält man diese Verbindung gelblich, mit Silicon gemengt, dann ist sie nicht selbstentzündlich, sondern entwickelt im Rohr erhitzt selbstentzündliches Kohlenwasserstoff und hinterlässt braune Kieselerde, an der Luft glimmt sie von einem erhitzten

Digitized by Google

Punkt an fort. Die Analyse gab 54,88 p.C. Si; die Formel $Si_8H_8O_{10}$ würde 53,8 p.C. verlangen.

Schweflige Säure, welche für sich weder auf Kieselcalcium noch auf Silicon wirkt, modificirt die Einwirkung der Salzsäure auf das Kieselcalcium in auffallender Weise. Viel wässerige schweflige Säure und wenig Salzsäure ändern dasselbe in kupferfarbene Blättchen um, indem Schwefel sich ausscheidet. Die gewaschene und im Vacuo getrocknete Verbindung, mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen, ist verändert, bildet nun ein hellbraun grünliches Pulver, riecht beständig nach Schwefelwasserstoff, brennt an der Luft erhitzt wie Schiesspulver ab und in einer Röhre explodirt sie heftig unter Feuererscheinung und dem Geruch nach Schwefelwasserstoff. Allmählich erhitzt giebt sie letzteres Gas ab und explodirt dann nicht mehr, entwickelt aber in Wasser Schwefelwasserstoff, als hätte sich Schwefelkiesel gebildet. Mit Ammoniak verwandelt sie sich unter heftiger Wasserstoffentwickelung in ein Gemisch von Kieselsäure und Schwefel. Die Analyse der offenbar veränderten Substanz gab 43,2 p.C. Kiesel.

Eine Lösung von seleniger Säure mit etwas Salzsäure ändert das Kieselcalcium in eine zinnoberrothe Masse um, die getrocknet nach Selenwasserstoff riecht, mit Ammoniak Wasserstoff entwickelt, erhitzt Selenwasserstoff und Selen giebt, ohne zu explodiren und einen gelbbraunen Rückstand lässt, welcher mit Ammoniak Selenammonium liefert.

Tellurige Säure giebt unter ähnlichen Umständen einen grauschwarzen Körper, der getrocknet geruchlos ist, erhitzt nicht explodirt, Tellur neben Wasserstoff abgiebt, und einen glänzend schwarzen Rückstand hinterlässt, welcher mit Ammoniak oder Natron purpurrothe Lösungen von Tellur-Alkali liefert.

„Hier eröffnet sich also," sagt der Verf., noch ein „weites fruchtbares Feld der Forschung."

Digitized by Google

LXII.

Künstliche Bildung des Rutil, Brookit und ihrer Varietäten; Titanfluorür.

Von

P. Hautefeuille.

(Compt. rend. t. LVII, p. 148).

Rutil. Man erhält krystallisirte Titansäure leicht, wenn man über titansaures Kali, welches mit Chlorkalium gemengt ist, einen Strom Salzsäuregas gehen lässt. Das Gemenge befindet sich in einem Platingefäss, das in einem irdenen Tiegel bis zum hellen Rothglühen erhitzt wird; die Salzsäure wird durch zwei im Tiegeldeckel eingekittete Porzellanröhren zugeleitet. Die durch Salzsäure frei gemachte Titansäure krystallisirt in mit einander verwachsenen durchscheinenden gelben Prismen. Sie zeigen alle eine charakteristische Zone von acht Flächen, die Winkel von 135° mit der verticalen Fläche eines quadratischen Prismas bilden, ganz wie die von Deville erhaltenen bei Einwirkung von Chlorwasserstoff auf rothglühende amorphe Titansäure. Die Dichte der Krystalle fand sich gleich 4,3 also übereinstimmend mit der des Rutils.

Nadelförmiger Rutil. Lässt man auf das durch Zusammenschmelzen von reiner Titansäure mit Fluorkalium erhaltene Gemenge von Titanat und Fluotitanat in der lebhaften Rothgluth Chlorwasserstoff einwirken, so entstehen isolirte mit schönen octaëdrischen Endflächen versehene Prismen, von denen keines mehr als 4 Flächen zeigt. Diese an den Kanten des Prismas sehr glatten Flächen spiegeln das Licht nicht gleich an allen Stellen. Die Krystalle gleichen in Form und goldgelber Farbe den auf Madagaskar vorkommenden in Quarz eingeschlossenen nadelförmigen Rutilkrystallen; sie haben das spec. Gew. 4,26. Des Cloizeaux fand für den Winkel der Octaëderflächen b′ am

natürlichen Mineral 135° 5′, ich fand an meinen Krystallen 135° 18′.

Manche dieser Prismen sind so dunkelblau gefärbt, dass sie in dicken Stücken ganz schwarz erscheinen. Ich glaube, dass diese Färbung durch Titanfluorür bewirkt wird, das sich in Folge einer zufälligen Reduction gebildet hat. (Vergl. das weiter unten angegebene Verfahren, diese Krystalle beliebig gefärbt darstellen zu können). Diese gefärbten Krystalle geben einen neuen Berührungspunkt zwischen den natürlichen und künstlichen Krystallen, da erstere auch öfters an einzelnen Stellen oder in ihrer ganzen Länge stahlgrau sind.

Die kleine Menge von Titanfluorid, welche die schmelzende Masse ausstösst, wenn sie mit nicht völlig trocknem Chlorwasserstoff behandelt wird, giebt zur Bildung von rechtwinkligen Prismen Veranlassung, welche dieselben Endflächen zeigen, die für Rutil charakteristisch sind; man erhält desshalb, wenigstens in lebhafter Rothgluth, keinen Brookit wenn man Wasserdampf auf Titanfluorid einwirken lässt.

Blättriger Rutil. Die in Kaliumfluosilicat gelöste Titansäure krystallisirt in lebhafter Rothgluth bei Einwirkung von Chlorwasserstoff in Tafeln von blättriger Structur, an welchen man die Winkel des achtflächigen Rutilprismas (135°) wieder findet; es ist diess also der tafelförmige Rutil von New-Jersey (U. S.). Diese schwach grünlichen Krystalle bestehen aus reiner Titansäure, denn als sie gepulvert und mit doppeltschwefelsaurem Ammoniak unter der Rothgluth behandelt wurden, löste sich die Schmelze vollständig in Wasser, enthielt also keine Kieselsäure und gab mit Ammoniak ausgefällt Titansäure, welche sich beim Glühen nicht färbte und ebenso viel wog wie die Krystalle.

Sagenit. Ein Gemenge von Titansäure, Kieselsäure und Kalifluosilicat giebt in der lebhaften Rothgluth mit Chlorwasserstoff behandelt eine Masse kleiner auf einem Kieselskelette aufsitzender Nadeln. Sie sind gelblich grau, haben Winkel von 90°, zeigen also grösste Aehnlichkeit mit dem Sagenit Saussure's und besitzen die Zusammensetzung des Rutils.

Digitized by Google

Der künstliche Sagenit färbt sich nach dem Rothglühen grünlich gelb und nimmt beim Erkalten wieder seine ursprüngliche Farbe an, eine Eigenschaft der gefällten Titansäure, welche man an der krystallisirten bisher noch nicht beobachtet hat.

Diese Mineralsynthesen sind nicht alle neu; man hat die Titansäure schon auf andere Weise in der Form des Rutils erhalten, kein Verfahren giebt aber so leicht alle Varietäten dieser Species als das beschriebene.

Brookit. Die Salzsäure behält noch in der dunkeln Rothgluth die merkwürdige Eigenschaft, Krystalle von Titansäure zu geben bei Einwirkung auf ein Gemenge von Titansäure, Kieselsäure und Kalifluosilicat. Die auf diese Weise erhaltene Titansäure krystallisirt in durchscheinenden sehr zerbrechlichen Tafeln, welche spec. Gew. und Form des Brookits haben. Lewy fand am Brookit den Winkel h'i $= 141^0\ 41'$ ich $= 141^0\ 40'$ und Des Cloizeaux fand h'$b\frac{1}{6}$ $= 143^0\ 57'$ ich $143^0\ 43'$. Der Winkel der Fläche h' mit $b\frac{1}{3}$ findet sich gleich $132^0\ 30'$ er ist aber nicht charakteristisch; spaltet man aber eine dieser Tafeln parallel den Streifen auf Fläche h', so ist der Winkel der Spaltungsfläche M mit $b\frac{1}{3} = 139^0$ wie beim Brookit. Diess zeigt auch, dass die Streifen der vorherrschenden Fläche h' parallel der Fläche M des rhombischen Prismas sind, wie beim natürlichen Mineral.

Die Krystalle enthalten keine Kieselsäure und haben Dichte und Form des tafelförmigen Brookit von Oisans und vom St. Gotthard.

Arkansit. Wird die eben beschriebene Operation in einem Tiegel von Gaskohle ausgeführt, so erhält man schwarze Krystalle von derselben Dichte wie die als Arkansit bezeichneten Varietäten des Brookit. Diese Krystalle haben dreieckige sehr glänzende Flächen $b\frac{1}{3}$ und $e\frac{1}{3}$ und eine stark gestreifte 4seitige Fläche h'. Nachfolgende Zahlen zeigen die Identität dieser Krystalle mit Arkansit:

	Des Cloizeaux.	Gefunden.
$e\frac{1}{3}\ b\frac{1}{4}$	134^0	$133^0\ 30'$
$h'\ b\frac{1}{3}$	$132^0\ 25'$	$132^0\ 30'$

Bemerkenswerth ist, dass $e\frac{1}{3}$ die glänzendste Fläche sowohl am künstlichen als am natürlichen Mineral aus den Vereinigten Staaten ist. Die Krystalle enthalten Spuren von Fluor; es wäre desshalb interessant auf dasselbe auch im natürlichen Arkansit zu suchen.

Titanfluorür. Wenn man Kieselfluotitanat in einem Strome von trocknen Wasserstoff erhitzt, der etwas Chlorwasserstoff enthält, so geht das frei gewordene Titanfluorid in Fluorür über, wie die Analyse zeigt:

		TiF
Titan	56,1	56,3
Fluor	40,0	43,7
Verlust an Fluor	3,9	100,00
	100,00	

Diese schwierige Analyse wurde so ausgeführt, dass man das Fluorür im Silbertiegel mit Aetzkali und Salpeter schmolz und das Fluor dann nach Rose als Fluorcalcium bestimmte.

Das bei sehr hoher Temperatur erhaltene Fluorür bildet schön dunkelviolette Prismen, deren glänzende Flächen den charakteristischen Winkel von 135° mit der Basis des quadratischen Prismas bilden. Vielleicht ist eine kleine Menge Titansäure die Ursache dieser prismatischen Krystallisation.

Nadelförmiger, mit Titanfluorür gefärbter Rutil. Derselbe wird erhalten, wenn man das Gemenge von Titanat und Fluotitanat lange Zeit im Kohlentiegel in Fluss erhält ehe man Chlorwasserstoff zutreten lässt. Es entstehen dann blaue Prismen die bis 5 p.C. Fluor enthalten und ganz die Dichte, das Ansehen und die Endflächen des nadelförmigen Rutils beibehalten, wie die Zahlen beweisen. b′ b′ 143° 43′.

Diese Färbung wird durch Titanfluorür hervorgebracht, denn mit doppelt schwefelsaurem Ammoniak geschmolzen gaben diese Krystalle weniger Titansäure als die angewendete Substanz wiegt, enthielten also kein blaues Titanoxyd. Das Titanfluorür gab nach derselben Methode untersucht die berechnete Menge Titansäure (93,2 p.C.)

Es fragt sich ob der Anatas seine Färbung auch dem Titanfluorür oder richtiger der von Deville entdeckten

Digitized by Google

Verbindung TiO_2, Ti_2O_3 verdankt. Es lässt sich die Gegenwart von Fluor in diesem Mineral fast vermuthen, da Damour bei Analyse des brasilianischen Anatas nahezu 1 p.C. weniger Titansäure fand als seine Formel erfordert.

Diese Untersuchnngen sind unter Déville's Leitung in der École Normale gemacht worden.

LXIII.
Ueber Isomorphismus. Nichtexistenz der pyroarsensauren und metarsensauren Salze.

Von

G. J. Maumené.

(Compt. rend. t. LVIII, p. 250).

Nach Mitscherlich existirt für jedes arsensaure Salz ein phosphorsaures, welches mit diesem gleiche Zusammensetzung, gleichen Krystallwassergehalt, gleiche physikalische Eigenschaften zeigt, oder kürzer, beide Reihen von Salzen unterscheiden sich durch nichts, als dass die eine Phosphor, die andere Arsenik enthält. Pelouze und Fremy halten es hiernach für wahrscheinlich, dass die arsensauren Salze dieselben Veränderungen durch die Wärme erleiden wie die phosphorsauren. Dem ist aber nicht so.

Das arsensaure Natron verändert sich weder bei raschem und starken Erhitzen noch bei lang andauernder Einwirkung der Wärme; es giebt in Wasser gelöst mit Silberlösung immer wieder den ziegelrothen Niederschlag $3.AgO, AsO_5$; hiernach existirt also weder eine Pyroarsensäure noch eine Metarsensäure.

Es wurde Arsensäure, nach Gay-Lussac's Methode bereitet, mit kohlensaurem Natron gesättigt und die beim Abdampfen der Lösung entstandene Krystallmasse nach

Digitized by Google

dem Abtropfen der Mutterlauge wieder in Wasser gelöst; bei geeignetem Eindampfen entstanden schöne Krystalle des Salzes $AsO_5, 2.NaO, HO + 24.HO$.

1,5545 Grm. desselben verloren in der Rothgluth 0,864 Wasser = 55,58 p.C. HO.

2,155 Grm. desselben verloren in der Rothgluth 1,204 Wasser = 55,87 p.C. HO.

25.HO entsprechen 55,97 und 24.HO sind = 54,96 p.C. HO.

Das Salz war demnach völlig normal zusammengesetzt. Ein Theil davon wurde stark roth geglüht, dann in Wasser gelöst und mit Silberlösung gefällt. Der Niederschlag von bekannter Farbe, gewaschen, getrocknet, wog 0,558 Grm. und gab 0,511 Grm. AgCl = 74,1 p.C. AgO; 0,399 desselben Niederschlags gaben 74,3 p.C. AgO.

$AsO_5, 3.AgO$ entspricht 75,1 p.C. und $AsO_5, 2.AgO$ entspricht 66,86 p.C. AgO.

Das arsensaure Natron schmilzt unter 100°, längere Zeit bei dieser Temperatur erhalten wird es zu einer gummiartigen Masse, die beim Bewegen erstarrt und dann die Consistenz der Stearinsäure annimmt. In diesem Zustande wurde es mehrere Tage erhalten und dann mit Silberlösung gefällt; 0,462 Grm. des ziegelrothen Niederschlags gaben 0,430 Grm. AgCl = 75,11 p.C. AgO.

Nach starkem Rothglühen gab es dieselben Resultate, nämlich 0,645 Grm. = 0,600 AgCl = 75,2 p.C. AgO.

Auch als es mehrere Tage im Rothglühen in einem Glasofen erhalten wurde, änderte es seine Eigenschaften nicht; es gab mit essigsaurem, statt mit salpetersaurem Silber denselben rothen Niederschlag, in welchem bei einem Versuche 74,8 bei einem andern 74,9 p.C. AgO gefunden wurden.

Zu Versuchen über die Existenz einer Metarsensäure wurde das Kalisalz $KO, 2.HO, AsO_5$, dargestellt, theils mit Säure nach Gay-Lussac's Methode bereitet, theils mit solcher durch Oxydation von arseniger Säure mittelst Königswasser.

Das gut krystallisirte Salz gab 26,94 und 26,8 p.C. KO, sowie 10,4 und 10,92 p.C. HO; die Formel verlangt:

Digitized by Google

10,00 p.C. HO und 26,11 p.C. KO.

Als es ebenso wie das Natronsalz behandelt wurde, gab es denselben Niederschlag wie dieses mit 75,7 und 74,9 p.C. AgO.

Endlich wurde auch arsensaurer Baryt durch Zusammenbringen warmer Lösungen von 25 Grm. arsensaurem Kali ($KO, 2.HO, AsO_5$) und 28,5 Grm. Chlorbaryum ($BaCl + 2.HO$) dargestellt. Das Salz scheidet sich beim Erkalten in schönen glimmerartigen Krystallen ab. Es hatte nach der Analyse die Formel 2.BaO,HO, AsOs + 2.HO. Gefunden 51,4 p.C. BaO und 9,2 p.C. HO; berechnet 51,86 p.C. BaO und 9,15 p.C. HO.

Dieses Salz wurde lange Zeit rothglühend erhalten, dann mit Schwefelsäure (fast genau 2 Aeq.) übergossen und während 40 Stunden warm gestellt. Das mit kohlensaurem Natron neutralisirte Wasser gab mit salpetersaurem Silber den rothbraunen Niederschlag mit 75 p.C. AgO.

Auch das arsensaure Blei gab dieselben Resultate.

XLIV.

Wirkung des rothen Phosphors auf Schwefel.

Nach Versuchen von G. Lemoine (Compt. rend. t. LVIII, p. 890) erhält man beim Zusammenbringen von Schwefel mit rothem Phosphor im Ueberschuss keines der bekannten Sulfüre, sondern ein neues Phosphorsulfuret von der Formel P_2S_3; wendet man 3 Aeq. Schwefel auf 1 Aeq. rothen Phosphor an so entsteht das Trisulfür PS_3.

Wenn man 1 Aeq. rothen P auf 1 Aeq. S anwendet, so findet Einwirkung erst bei 160⁰ statt, sie ist dann lebhaft, es entwickelt sich viel Wärme und das Product ist ein Gemenge von Sesquisulfür mit Phosphor in Ueberschuss letzterer ganz im Zustand des rothen Phosphors. Die Trennung beider Körper gelingt, indem man das Gemenge wäh-

Digitized by Google

rend 2—3 Stunden auf 260° in verschlossenen Röhren erhitzt. Die geschmolzene Masse besteht im Innern aus einer rothen Substanz die ein Gemenge von rothem Phosphor mit 51,2 p.C. Sesquisulfür ist; die äusseren Theile bestehen aus einer gut abgegrenzten gelben Substanz, die das neue Sesquisulfür in fast reinem Zustande ist und die Oberfläche ist mit einer braunen Kruste bedeckt, welche aus geschmolzenem Phosphor zu bestehen scheint, der entweder durch die Wirkung der Wärme allein oder durch die Gegenwart einer kleinen Menge Sesquisulfür geschmolzen ist.

Durch Schwefelkohlenstoff können diese Körper am besten von einander getrennt werden. Der lösliche Theil bei 200° in einem Strome von Kohlensäuregas getrocknet gab bei der Analyse:

0,795 Substanz = 2,515 BaO, SO_3 = 43,4 p.C. Schwefel und 1,597 PO_5, 2.MgO = 55,6 p.C. Phosphor.

Die Formel P_2S_3 erfordert 43,6 p.C. S und 56,4 p.C. P.

Die auf solche Weise erhaltene Substanz ist eine ganz bestimmte Verbindung, nicht etwa ein Gemenge schon bekannter Substanzen, wie sich aus der Analyse folgender Körper ergiebt, die alle die gleiche Zusammensetzung zeigen:

1) Die mit trocknem und reinem Schwefelkohlenstoff oftmals gewaschene zu obiger Analyse verwendete Substanz.

2) Der beim Erkalten aus der Lösung in Phosphorchlorür sich ausscheidende Theil.

3) Die sehr kleine Menge Substanz, welche bei einer lange unter 200° erhaltenen Temperatur sublimirt.

4) Die Krystalle welche sich bei langsamem Erkalten einer warmen und concentrirten Lösung in Schwefelkohlenstoff ausscheiden. Dieselben gaben z. B. nach dem Schmelzen folgende Zahlen:

0,601 Substanz = 1,908 BaO, SO_3 und 1,216 PO_5, 2.MgO oder 43,6 p.C. S und 56,0 p.C. P.

Das Phosphorsesquisulfür, welches bei Einwirkung von 1 Aeq. S auf 1 Aeq. rothen P entsteht, bildet sich auch bei jedem beliebigen Ueberschuss von Phosphor. Schwefelkohlenstoff zieht immer aus solchen Gemengen das Sesquisulfür aus, wie folgende Analysen zeigen:

Digitized by Google

(6.P + S) 0,786 Grm. gaben 2,507 BaO, SO_3 oder 43,7 p.C. S.

(2.P + S) 0,863 Grm. gaben 2,727 BaO, SO_3 oder 43,3 p.C. S und 55,8 p.C. P.

(2.P + 3.S) 0,672 Grm. gaben 2,160 BaO, SO_3 oder 44,1 p.C. S.

Mit dem Gemenge von P + 3.S ist das Product fast weiss, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Phosphorchlorür. Es schmilzt erst gegen 290°, wird an der Luft schwerer und zersetzt kaltes Wasser unter Bildung von HS und PO_3; in Ammoniak ist dasselbe augenblicklich löslich, es ist somit Trisulfür PS_3.

Eigenschaften des Phosphorsesquisulfür. Die aus Schwefelkohlenstoff erhaltenen Krystalle gehören dem rhombischen System an:

M : M = 81° 30′ Berechn.
M : o′ (stumpf) = 116° Ber.
M : o′ (spitz) = 64° 30′ Ber. 64°.
o′ : a′ = 70° 45′ Ber. 70° 40′.

Die aus Chlorphosphor erhaltenen Krystalle scheinen demselben Krystallsystem anzugehören. Dagegen färbt das aus dem Sesquisulfür bei 260° erhaltene Sublimat das polarisirte Licht nicht und scheint sowohl desswegen als auch wegen der Art der Krystallgruppirung, ähnlich dem natürlichen Kupfer, regulär zu krystallisiren. Der neue Körper ist desshalb dimorph.

Das neue Sulfür schmilzt bei 142° und siedet und destillirt ohne Zersetzung zwischen 300 — 400°, in einem Kohlensäurestrom verflüchtigt es sich vollständig. Es löst sich besonders in der Wärme in Schwefelkohlenstoff und Phosphorchlorür, letztere Lösung giebt mit Wasser behandelt das unveränderte Sesquisulfür wieder. Alkohol und Aether lösen dasselbe zwar auch, aber unter Zersetzung.

Das Sesquisulfür unterscheidet sich ganz speciell von anderen Schwefelphosphorverbindungen durch seine fast vollständige Unveränderlichkeit an der Luft und in kaltem Wasser. Als geschmolzenes Sesquisulfür 50 Tage an der Luft gelegen hatte, war das Gewicht nicht um $\frac{1}{1000}$ vermehrt; in Wasser während 3 Monate aufbewahrt, war dieses

Digitized by Google

nicht sauer geworden, in 2 Monaten entwickelten 1,25 Grm. unter Quecksilber nur ungefähr 2 C.C. Gas. Wasser von 100° wirkt zwar ausserordentlich langsam, aber doch merklich darauf ein und bildet damit HS und PO_3. Entzündung des Sesquisulfürs an der Luft tritt erst gegen 100° ein.

Es ist endlich vollständig löslich in Schwefelkalium und Schwefelnatrium; auch Kali löst dasselbe selbst in der Kälte unter Wärmeentwickelung und Bildung von Wasserstoff und Phosphorwasserstoff; erwärmt man damit, so bleibt Schwefelkalium und phosphorigsaures Kali zurück. Chlor greift es langsam an, zersetzt es aber vollkommen.

Wenn die Annahme richtig ist, dass ein einfacher Körper in allotropischen Zuständen auch in seinen Verbindungen existiren kann, so ist es wahrscheinlich, dass in der beschriebenen Verbindung der Phosphor als rother Phosphor vorhanden ist. Die Bildung des Sesquisulfürs geht in der That nur mit rothem Phosphor und höchstens bei 100° vor sich, also entschieden unter der Temperatur, bei welcher der rothe Phosphor in gewöhnlichen übergeht; auch wird durch die bei der Reaction freiwerdende Wärme keine Spur des überschüssigen Phosphors in gewöhnlichen umgewandelt.

LXV.

Analyse des Karphosiderit von Grönland.

Das von Breithaupt Karphosiderit benannte grönländische Mineral bildet nach ihm nierenförmige strohgelbe Massen in einem quarzreichen und Limonit enthaltenden Glimmerschiefer an der Küste von Labrador.

Da aber Breithaupt angiebt, den Fundort nicht genau zu kennen, so ist in manchen Lehrbüchern als solcher Grönland, in anderen Labrador angeführt. E. Harkort, der das Mineral vor dem Lothrohre untersuchte, fand, dass es ein wasserhaltiges, basisches phosphorsaures Eisenoxyd ist.

Digitized by Google

Der Karphosiderit ist sehr selten. F. Pisani (Compt. rend. t. LVIII, p. 242) hat Gelegenheit gehabt aus Kölbing's Sammlung in Paris*) mehre Stücke dieses Minerals zur Untersuchung zu erhalten; die ebenso wie die in Adams' Besitz befindlichen aus Grönland stammen.

Nach Pisani besteht der Karphosiderit aus einem wasserhaltigen basischen Eisensulfat, gemengt mit Sand und ein wenig Gyps, ein Resultat, welches demnach wesentlich verschieden von dem von Harkort erhaltenen ist. Nun schloss aber Harkort auf die Gegenwart eines Phosphates aus dem Einschmelzen des Eisendrahts, eine Erscheinung, welche nach den Versuchen des Verf. auch Sulfate wie der Karphosiderit geben; ferner erhielt Harkort beim Schmelzen vor dem Löthrohre eine schwarze magnetische Kugel, welche reine Sulfate allerdings nicht liefern, die aber der sandhaltige Karphosiderit geben muss. Endlich erwähnt Harkort das Mineral gebe im Kolben weisse saure Dämpfe und werde dabei roth, was offenbar nicht auf die Gegenwart eines Phosphats deutet. Pisani glaubt daher, dass auch das von Breithaupt so benannte und von Harkort untersuchte Mineral nicht ein Phosphat, sondern ebenso wie das seinige ein Sulfat gewesen sei.

Nach Pisani bildet der Karphosiderit nierenförmige strohgelbe Massen, giebt gelbes Pulver, hat die Härte 4 und das spec. Gew. 2,728. Er giebt im Kolben Wasser, viel schweflige Säure und wird roth. Vor dem Löthrohre wird er roth, schmilzt dann zu einer schwarzen magnetischen Schlacke. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in Salzsäure unter Zurücklassung eines sandigen Rückstandes. Die gelbe Lösung enthält das Eisen als Oxyd. Das Mineral ist gemengt mit Gyps, den man mit blossem Auge unterscheiden und durch Wasser ausziehen kann. Die Analyse gab:

---

*) Kölbing stand als Mitglied der Herrnhuter Gemeinde mit den Missionen in Grönland und an der Labradorküste in Verbindung; während seines Aufenthaltes in Herrnhut theilte er Breithaupt gewöhnlich seine neuen Erwerbungen mit.

Digitized by Google

Schwefelsäure	25,52
Eisenoxyd	40,00
Manganoxyd	Spur
Sand	14,78
Gyps	9,03
Wasser	14,67
	100,00

Nach Abzug von Gyps und Sand besteht das Mineral aus:

		Sauerstoff.	Verhältn.
SO_3	31,82	19,09	5
Fe_2O_3	49,88	14,96	4
HO	18,30	16,26	4
	100,00		

entsprechend der Formel $\ddot{\ddot{F}}e_4\dddot{S}_5 + 12.HO$.

Es ist der Karphosiderit desshalb ein neues wasserhaltiges basisches Eisenoxydsulfat ähnlich dem Apatelit.

LXVI.

Notizen.

1) Verhalten des Diäthylamins zu salpetrigsaurem Kali.

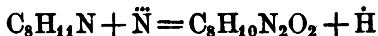
Wenn man nach Geuther (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXVIII, 152) eine ziemlich concentrirte neutrale Lösung von salzsaurem Diäthylamin mit einer eben solchen von salpetrigsaurem Kali vermischt, so entweichen beim Erwärmen Stickgas, Stickoxyd, Diäthylamin und eine eigenthümliche Verbindung, welche der Verf. *Nitrosodiäthylin* nennt, weil sie zum Diäthylamin in derselben Beziehung steht, wie das Nitrosophenylin zum Anilin.

Die in der Vorlage verdichteten Dämpfe bilden eine gelbliche Flüssigkeit, welche mit Schwefelsäure genau neutralisirt und dann wieder der Destillation unterworfen das Nitrosodiäthylin abgiebt. Letzeres wird von dem mit übergegangenen Wasser durch wiederholte Destillation über Chlornatrium befreit und schliesslich in einem Kohlensäurestrom rectificirt. Hierbei geht unter 100° nur wenig einer

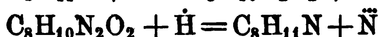
scharf riechenden Flüssigkeit (vielleicht Acetylalkohol) über. Bei 173° destillirt das Nitrosodiäthylin und es hinterbleibt ein brauner schmieriger Rückstand. Das bei dem corrigirten Siedepunkt 176,9° übergegangene Nitrosodiäthylin besteht aus $C_8H_{10}N_2O_2$, ist schwach gelblich gefärbt, von eigenthümlich gewürzhaftem Geruch, von 0,951 spec. Gew. bei 17,5° und färbt sich an der Luft dunkel. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass das von Hofmann bei der Destillation des salzsauren Aethylamins mit salpetrigsaurem Kali erhaltene gelbe Oel dieselbe Substanz sei, herrührend von einer kleinen Beimengung von Diäthylamin.

Wenn Nitrosodiäthylin mit concentrirtester Salzsäure behandelt wird, so entwickelt sich Stickoxyd und die mit Aether ihres dunklen Farbstoffs beraubte Flüssigkeit giebt Krystalle von salzsaurem Diäthylamin, dessen Platindoppelsalz analysirt wurde.

Die Entstehung des Nitrosodiäthylins erklärt sich eben so einfach, wie die Rückbildung des Diäthylamins daraus, denn



$$C_8H_{11}N + \dddot{N} = C_8H_{10}N_2O_2 + \dot{H}$$



$$C_8H_{10}N_2O_2 + \dot{H} = C_8H_{11}N + \dddot{N}$$

Die im letzteren Fall frei werdende salpetrige Säure zersetzt sich natürlich in Stickoxyd und Salpetersäure.

2) Zerfallen des Salmiaks in kochendem Wasser.

Die Beobachtung, dass H. Rose's Methode der Scheidung der Thonerde von Kalk und Magnesia bisweilen, wenn zu lange gekocht wird, nicht gelingt, indem die von Ammoniak völlig frei gekochte Lösung wieder sauer wird und Thonerde löst, brachte R. Fittig auf den Gedanken, dass der Salmiak schon bei Kochhitze in Wasser sich zerlege und diese Muthmassung ist durch specielle Versuche völlig bestätigt worden (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXVIII, 189).

Es wurde völlig reiner selbst dargestellter Salmiak mit allen erdenklichen Vorsichtsmassregeln in reinem Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und nun einer Destillation unterworfen, bei welcher die Producte verdichtet und in

Digitized by Google

bestimmten Intervallen untersucht wurden. Es wurde das Destillat mit gerötheter Lakmustinctur versetzt, die sich sogleich blau färbte, und mit titrirter Salzsäure neutralisirt; andererseits prüfte man den Retorteninhalt mit einer titrirten Natronlösung.

Es zeigte sich, dass, wenn man 10 Grm. Salmiak in 400 C.C. Wasser successiv bis auf 50 C.C. Rückstand abdestillirt hatte, sich so viel Ammoniak verflüchtigte, dass es ½ p.C. von dem im Salmiak enthaltenen ausmachte; dass ferner die grösste Quantität desselben im Anfang der Operation fortging und dass nachher (nach den zweiten 30 C.C.) eine gewisse Constanz eintrat.

Diese Versuche beweisen noch schlagender als die Pebal's ein Zerfallen des Salmiaks in höherer Temperatur, da hier keine Diffusion durch Diaphragmen als Ursache des Zerfallens eingewendet werden kann.

---

3) Ueber Trinitrotoluol.

Wenn man nach Dr. T. Wilbrand (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXVIII, 178) Toluol mit rauchender Schwefel- und Salpetersäure einige Tage lang kocht, mit Wasser vermischt und den erhaltenen Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt, so erhält man weisse glänzende Nadeln von *Trinitrotoluol* $C_{14}H_5(NO_4)_3$, welche bei 82° schmelzen, in Aether leicht, in heissem Alkohol eben so, in kaltem aber nur wenig sich lösen. In Wasser ist es völlig unlöslich und dadurch unterscheidet es sich von der ihm isomeren Chrysanissäure.

In kochenden Alkalien löst es sich weit leichter als Binitrotoluol und aus der dunkelrothen Lösung fällen Säuren dunkle Flocken.

---

4) Cyanphosphor.

Diese bisher nicht bekannte Verbindung haben Dr. H. Hübner und G. Wehrhane (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXVIII, 254) auf folgende Weise gewonnen:

Digitized by Google

Völlig trocknes Cyansilber wurde mit der zur Zersetzung nöthigen Menge in viel Chloroform gelösten Phosphorchlorür in zugeschmolzenen Röhren auf 140° erhitzt. Nach Verdunsten des Chloroforms aus der geöffneten Röhre brachte man den Inhalt derselben in eine Retorte und erhitzte diese in einem Oelbad auf 160—190°, während ein Kohlensäurestrom die Retorte durchzog.

Der Cyanphosphor sublimirt in langen glänzend weissen Nadeln oder Tafeln, die wenig erwärmt an der Luft sich entzünden und mit hellem Licht verbrennen, mit Wasser und Alkalien oder Säuren sich heftig zersetzen, indem Blausäure und phosphorige Säure entstehen.

Die Analysen führten zu der Formel PCy_3.

---

5) Ueber das Katechin.

Die schwer zu vereinigenden analytischen Angaben, welche bis jetzt über das Katechin verbreitet sind, haben Kraut und van Delden zu neuen Analysen bewogen (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXVIII, 285). Sie verarbeiteten braunes Bombay-Katechu nach Wackenroder's Vorschrift, entfärbten durch ausgewaschene Thierkohle, die unter Wasser aufbewahrt war, und trockneten das stark gepresste Katechin im Wasserstoffstrom bei 100°. Hierbei besass dasselbe die Formel $C_{24}H_{12}O_{10}$, wenn nicht gar zu lange getrocknet war, widrigenfalls es noch $\frac{2}{3}$ Aeq. Wasser verlor. Zwenger's Katechin, welches nicht lange genug getrocknet war, enthielt 1 At. Wasser mehr, also $C_{24}H_{13}O_{11}$ und Hagen's Katechin, gleichfalls bei 100° getrocknet, noch 1 At. Wasser mehr als Zwenger's Product, also $C_{24}H_{14}O_{12}$. Delffs' im Vacuo getrocknetes Katechin bestand aus $C_{24}H_{15}O_{13}$, und die Verf. fanden das an der Luft im Exsiccator getrocknete Katechin gewöhnlich aus $C_{24}H_{12}O_{10}+4.\dot{H}$ bestehend, bisweilen aber war 1 At. Wasser weniger darin. Das lufttrockne Product besteht aus $C_{24}H_{12}O_{10}+4\frac{1}{2}\dot{H}$, und verliert neben Vitriolöl schwankende Mengen je nach der Zeit, meist etwas mehr als $\frac{1}{2}$ Atom. Später tritt eine regelmässige Gewichtszunahme ein.

Digitized by Google

Durch Kochen mit verdünnten Säuren entsteht nur ein einziges Zersetzungsproduct und da diess in wässriger Lösung schwer sich bildet, so leiteten die Verf. in die weingeistige Lösung des Katechins Salzsäuregas gleichzeitig mit Wasserstoff. Der erstarrte braune Brei mit Weingeist und kochendem Wasser ausgewaschen, gepresst, an der Luft und im Wasserstoffstrome bei 100° getrocknet bestand aus *Katechuretin* $C_{24}H_{10}O_8$, lufttrocken enthält es 3½ At. Wasser, über Vitriolöl getrocknet bald ½ bald 1½ At. Wasser.

In Wasser vertheiltes Katechin mit Bromwasser vermischt färbt sich rothgelb und wird in Wasser unlöslich; im Wasserstoffstrom bei 100° getrocknet besteht es aus Bromkatechuretin $C_{24}H_4Br_6O_8$.

Es verwandelt sich also das Katechin durch Säuren in Katechuretin nach der Gleichung $C_{24}H_{12}O_{10} - 2.\dot{H} = C_{24}H_{10}O_8$. Das Katechuretin ist also isomer mit Piperinsäure, und da Katechin mit Kalihydrat geschmolzen Protokatechinsäure liefert, so haben Katechin und Piperinsäure eine ähnliche Constitution.

Das Brenzkatechin und wie die Verf. glauben, die Brenzgallussäure stecken in dem Atomcomplex des Katechins.

---

6) Ueber das Wurmsamenöl.

Das Wurmsamenöl ist nach Kraut und Wahlforss (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXVIII, 293) ein sehr wenig nach links ablenkendes Gemisch von $C_{20}H_{18}O_2$ und $C_{20}H_{16}$, welche durch fractionirte Destillation nicht von einander zu trennen sind. Bei der Destillation zersetzt sich stets ein wenig von $C_{20}H_{18}O_2$ unter Bildung von Wasser und $C_{20}H_{16}$. Die Dampfdichte des Oels ist = 5,49 (berechnet für $C_{20}H_{18}O_2 = 5,34$).

Durch wasserfreie Phosphorsäure zerfällt das Oel in Völckel's Cynen $C_{12}H_9$, dessen Siedepunkt 172—174° und Dampfdichte = 4,62 gefunden wurde. Dieser Kohlenwasserstoff ist inactiv.

Durch Behandlung mit zweifach Jodkalium verwandelt sich das Wurmsamenöl in einen Brei dunkel grünlich me-

Digitized by Google

tallglänzender Nadeln, die sich nicht umkrystallisiren lassen, zerfliesslich und sehr leicht zersetzlich sind. Die Analysen führten etwa annähernd zur Formel $C_{20}H_{18}O_2, 2.\dot{H}, J$. Durch weingeistiges Kali gehen diese Krystalle wieder in das ursprüngliche Oel über.

7) Ueber das Formamid.

Das kürzlich von Hofmann aus Ameisenäther und Ammoniak dargestellte Formamid hat Dr. M. Berend (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXVIII, 335) auch durch trockne Destillation des ameisensauren Ammoniaks gewonnen. Er mischte 2 Th. des letztern Salzes mit 1 Th. Harnstoff und erhitzte beide im Oelbad bei 140°, so lange noch kohlensaures Ammoniak sich bildete In der Retorte hinterblieb das Formamid als gelbliches Oel, welches im luftverdünnten Raum bei 150° unzersetzt und rein destillirte $C_2O_2H_3N$.

Die Zersetzung geschieht so $2.\dot{N}H_4C_2HO_3 + C_2O_2H_4N_2 = 2.C_2O_2H_3N + 2.NH_4\ddot{C}$.

Die Eigenschaften des Formamids sind ganz die von Hofmann beschriebenen. Siedepunkt 190°, wobei es sich gerade auf in Kohlenoxyd und Ammoniak zerlegt. Es bilden sich aber zu einem andern Theil auch Blausäure und Wasser, für beides geben die Elemente des Amids Aufschluss.

Mit Natrium explodirt das Formamid, mit Natriumamalgam entwickelt es Methylamin, mit Kalilauge Ammoniak, mit Alkohol und Salzsäure Ameisenäther und Salmiak.

8) Ueber das wahrscheinliche Vorkommen des Childrenit zu Hebron in Main U. S.

theilt J. Brush (Sill. Am. Journ. [2] Vol. XXXVI, Nr. 107, p. 257) folgendes mit. In einer eigenthümlichen compacten Varietät des Apatit, welcher bisweilen den Amblygonit zu Hebron begleitet (Sill. Am. Journ. Vol. XXXIV,

p. 243, 1862) kommen kleine prismatische Krystalle eines braunen Minerals vor.

Dieses Mineral stellt wahrscheinlich eine Varietät von Childrenit dar; die Krystalle sind selten über 3 Linien lang, ½ Linie breit und hoch. Die Härte ist = 5, spec. Gew. = 3,03. Die Farbe ist die von dunkelbraunem Haar und durchscheinend. Glanz glasig und glänzend, Strich weiss, Bruch uneben. Viele der Krystalle sind theiweise zersetzt und in eine glanzlose erdige Masse umgewandelt. In einem geschlossenen Röhrchen erhitzt giebt die Substanz, die sonst nicht verändert wird, Wasser von neutraler Reaction ab, und der geglühte Rückstand ist magnetisch.

Schmelzbarkeit = 5, nach v. Kobell's Skala. Auf Kohle erhitzt wird die Substanz magnetisch. Bei der Zersetzung durch Salzsäure bleiben Spuren von Kieselsäure als unlöslicher Rückstand. Die qualitative Analyse liess das Mineral als wasserhaltiges phosphorsaures Eisenoxyd, Thonerde und Manganoxyd erscheinen.

Diese Zusammensetzung in Verbindung mit den physikalischen und pyrognostischen Charakteren scheinen anzudeuten, dass das Mineral mit Childrenit identisch ist, eine Ansicht, welche durch die von Prof. Cooke ausgeführte krystallographische Untersuchung bestätigt wird. Das seltne Mineral ist sonst in Amerika noch nicht gefunden worden.

---

9) Empfindliche Reaction auf Eisen.

Wenn die Färbung, die durch Rhodankalium in Eisenoxydsalzen hervorgebracht wird, so undeutlich ist, dass man nicht mehr sicher zu entscheiden wagt, so kann man sie deutlich machen durch Aether. Dieser löst nach J. Natanson (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXX, 246) das Eisenrhodanid auf und schwimmt mit rosenrother Farbe obenauf.

Der Verf. hat durch diess Verfahren Eisen in Platinchlorid und Schwefelsäure nachgewiesen, wo alle anderen Reagentien ihren Dienst versagten.

Digitized by Google

LXIV.

Ueber die quantitative Bestimmung des Fluors in Eisen-Mangan-Phosphaten und Analyse des Triplit von Schlaggenwald in Böhmen.

Von

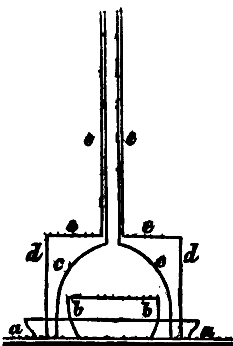
Fr. v. Kobell.

Bekanntlich hat die quantitative Bestimmung des Fluors bei vielen seiner Verbindungen so zahlreiche Schwierigkeiten, dass man den Gehalt dieses interessanten Mischungstheiles oft nur nach dem Verlust bei der Analyse taxirt, wo die Bestimmung natürlich von den etwaigen Fehlern der ganzen Untersuchung mit abhängt und auch durch mancherlei andere Umstände unsicher wird. Ich habe bei Gelegenheit der Analyse eines fluorhaltigen Eisenmanganphosphates eine sehr einfache Methode versucht, welche bei Verbindungen die sich leicht zersetzen lassen und in Schwefelsäure löslich sind, mit Vortheil angewendet werden kann. Das Fluor wird dabei aus der Menge der Kieselerde bestimmt, welche einer bei der Operation gebrauchten gläsernen Trichterröhre von bekannter Zusammensetzung durch die mit Schwefelsäure entwickelte Fluorwasserstoffsäure entzogen wird.

Ich liess mir von dem hiesigen Glasbläser Greiner, welcher nur eine bestimmte Sorte böhmischen Glases verarbeitet, mehrere solche Trichterröhren anfertigen, welche statt des gewöhnlichen Kegels eine Glockenform haben, die sich an das ziemlich enge Rohr von 6—7 Zoll Länge anschliesst. Von dem Glase dieser Röhren wurde der Kieselerdegehalt bestimmt und ergab sich zu 71 p.C., auch überzeugte ich mich, dass dieses Glas weder von concentrirter heisser Schwefelsäure noch durch deren Dämpfe bei der gewöhnlichen Dauer der Operation angegriffen wird. Die Versuche werden in folgender Weise angestellt. Das feine

Digitized by Google

abgewogene Probepulver wird in einer kleinen Platinschale mit ebenem Boden mit der Schwefelsäure übergossen und diese Schale auf einen grösseren vertieften Deckel eines Platintiegels gestellt und mit der genau gewogenen Glockenröhre bedeckt. Der Raum zwischen dem aufgebogenen Rande der Deckelunterlage und der Glocke wird mit Gypsbrei gefüllt. Dazu werden Stücke reiner Gypskrystalle gebrannt, indem sie in einem Platintiegel bis zur Entfernung des Wassers erhitzt werden. Ueber die Glasglocke wird ein kupferner Ring und darüber ein kupferner Deckel mit eingefügtem Rohre, welches das Glasrohr umgiebt, gestellt, so dass der ganze Glockentrichter bis zum Ende seiner Röhre von Metall umgeben ist, wie aus nebenstehender Zeichnung in $\frac{1}{3}$ der natürlichen Grösse ersichtlich, wo *aa* der vertiefte Platindeckel, *bb* die Platinschale, *cc* die Glockenröhre, *dd* der kupferne Ring, der über die Glocke auf *aa* gestellt wird, und *eeee* der Rohrdeckel von Kupfer welcher auf *dd* passt und über das Glockenrohr geführt wird. Der Platindeckel, welcher das Ganze trägt wird auf das Blech eines Lampengestells gestellt und mit einer Gasflamme etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang gelinde erwärmt, zugleich werden der Ring und der Rohrdeckel mit Gasflammen gehörig gestellter Brenner stark erhitzt, zuletzt wird auch die untere Flamme verstärkt, bis die Schwefelsäure grösstentheils abgeraucht ist, welches, wenn die Flammen gehörig wirken, vollständig durch das Rohr der Glocke geschieht, so dass kein Dampf durch den Gypsverschluss dringt. Nach beendetem Versuche lässt man den Apparat erkalten, nimmt ihn auseinander und kann dann durch Wasser den Gypsverschluss leicht aufweichen und die Glockenröhre abheben. Diese wird in ein hohes Cylinderglas von passender Weite, welches mit Salzsäure gefüllt ist, gestellt und ein paar Stunden stehen gelassen und dann mit Wasser mittelst eines steifen Borstpinsels (sog. Patronirpinsels) sorgfältig gereinigt und ebenso das Rohr durch eine Feder, dann über der Flamme gehörig getrocknet und



gewogen. Der Gewichtsverlust ist Verlust an *Glasmasse* und da der Gehalt des Glases an Kieselerde bekannt, so wird der betreffende Antheil der Kieselerde aus dem gefundenen Verlust berechnet, daraus das Silicium und aus diesem nach der Formel $\dddot{Si}F_3$ das Fluor.*)

Ich habe dergleichen geätzte Gläser, nachdem sie in erwähnter Weise sorgfältig gereinigt waren, noch weiter durch Kochen in Salzsäure oder Waschen mit heisser Kalilauge zu reinigen versucht, konnte aber dabei keinen Gewichtsverlust wahrnehmen. Das Gewicht einer solchen Glockenröhre ist 10—14 Grm., die Waage soll bei dieser Belastung noch 0,5 Milligrm. wenigstens schätzen lassen.

Ich wollte anfangs die erwähnte Methode am Flussspath als einem genau gekannten Fluorid prüfen, ich erkannte aber bald, dass der sich bildende unlösliche Gyps die vollständige Zersetzung hindert, wie schon Klaproth diese Erfahrung gemacht hat, obwohl bei seiner Art zu untersuchen ein Umrühren der Säure möglich war, welches mit dem genannten Glockenapparat nicht gut angeht, man müsste es nur durch das Rohr mittelst eines unten gehörig gebogenen Platindrahts bewerkstelligen, was ich nicht versucht habe. Ich erhielt daher vom Flussspath immer zu wenig Fluor und ebenso war das Resultat schwankend beim Kryolith, welcher sich mit Schwefelsäure nur schwer ganz vollkommen zersetzt, dagegen erhielt ich gut übereinstimmende Resultate bei den Versuchen mit Triplit von Limoges, mit Zwieselit und dem ähnlichen Phosphate von Schlaggenwald.

Es ist ein Vorzug der angewendeten Methode, dass man wenn der Gehalt des Glases an Kieselerde genau bestimmt ist, über den Gehalt an Fluor, welchen der Versuch angiebt, ganz sicher sein kann, denn alle etwaigen Fehler bei der Operation können nur veranlassen, dass der Fluorgehalt mehr oder weniger geringer gefunden wird, als er wirklich ist, aber nicht dass er höher gefunden werden kann. Da

*) Ich habe bei der Berechnung für 100 Th. $\dddot{Si}$ nach Dumas 46,67 Si angenommen, der Fluorgehalt berechnet sich merklich höher (und vielleicht richtiger) wenn 48,05 Si angenommen wird, wie früher allgemein geschah. Wöhler giebt neuerlich 47,02 an.

Digitized by Google

die Versuche auch weder Zeit noch Mühe in Anspruch nehmen, so sind sie leicht zu wiederholen und kann, bei genauem Wägen, immer derjenige, welcher das meiste Fluor angiebt, als der gelungenste angesehen werden. Ein und dasselbe Glas kann zu mehreren Versuchen dienen und ist ein corrodirtes, weil es mehr Oberfläche bietet als ein neues glattes, letzterem vorzuziehen, im Falle es nicht gar zu sehr zerfressen ist, wodurch das Reinigen benachtheiligt werden könnte.

Wenn ein sonst geeignetes Fluat etwas Kieselerde beigemengt enthält, so muss man den Gehalt derselben kennen und dessen Silicium zu dem rechnen, welches durch Abgang des Glockengewichtes nach dem Versuche gefunden wird. Es ist daher gut, von der Probe einige Gramme fein zu reiben, damit man dasselbe Pulver wie es zum Versuche (etwa zu 1 Grm.) angewendet wird, auf einen Kieselerdegehalt untersuchen kann.

Ich habe auch noch eine andere Methode der Fluorbestimmung bei den erwähnten Verbindungen angewendet, welche zwar umständlicher ist, aber gehörig ausgeführt auch gute Resultate giebt. Dabei wird das Probepulver in einen etwas engen und hinreichend hohen Platintiegel geschüttet und darauf eine Schicht reiner Kieselerde von dem 3 oder 4fachen Gewicht der Probe. Man giesst dann die nöthige Schwefelsäure auf die Kieselerde und erwärmt den Tiegel mit schwachem Feuer etwa ½ Stunde lang, dann verstärkt man das Feuer, aber nicht zum Glühen des Tiegels, bis die Schwefelsäure grösstentheils fortgeraucht ist. Man schüttet dann die Kieselerde und was sich leicht vom Tiegel löst, in eine Porcellanschaale und digerirt und kocht das Pulver mit Salzsäure und ebenso den Rückstand im Tiegel, zuletzt giesst man alles in ein Cylinderglas, giebt viel Wasser zu und lässt die Kieselerde sedimentiren, giesst ab und filtrirt die Erde. Sie wird gut ausgewaschen, mit der nöthigen Sorgfalt getrocknet, geglüht und gewogen. Der Verlust giebt die entzogene Kieselerde an, aus welcher das Silicium und weiter das Fluor berechnet wird. Man muss nicht versäumen, die gewogene Kieselerde auf ihre Reinheit durch Kochen mit Kalilauge zu prüfen, denn öfters bleibt dann

Digitized by Google

noch ein kleiner Rückstand, welcher der Wirkung der Salzsäure entging und nun erst gelöst werden kann, er ist natürlich bei der Bestimmung der Kieselerde zu berücksichtigen. Diese Methode macht Manipulationen nothwendig, welche bei der mit dem Glockenapparat nicht vorkommen, und wird eine sorgfältige Ausführung erfordert, denn man muss sich erinnern, dass nach der Formel SiF_3 21 Silicium einen Gehalt von 57 Fluor angeben oder 1 Gewichtstheil Kieselerde = 2,71 Gewichtsth. (die stöch. Zahl von Si = 21, von F = 19). — Ich habe mit dem Glockenapparat den Fluorgehalt eines Eisenmanganphosphats von Schlaggenwald in Böhmen, des Zwieselits von Bodenmais und des Triplits von Limoges bestimmt, und die zuletzt angegebene Methode auch bei den beiden letzteren Phosphaten angewendet und nahezu übereinstimmende Resultate wie mit dem Glockenapparat erhalten.

Vom Triplit von Limoges hat Berzelius, der ihn analysirte, nur eine Spur von Fluor angegeben, er enthält davon nach meinen Versuchen 6,8—7,5 p.C. Ich nahm die Probe von einem Stück, welches Herr Descloizeaux als den ächten Triplit von Limoges bezeichnet hatte.

Auch der Heterosit von da her, von violettem Pulver, enthält Fluor, ich fand aber nur 0,92 p.C.

Bei der *qualitativen* Bestimmung des Fluors in kieselfreien Verbindungen benutze ich einen kleinen Platintiegel, dessen Deckel in der Mitte mit einem kleinen Loch durchbohrt ist. Auf dieses Loch wird, nachdem der Tiegel mit der Probe und Schwefelsäure gefüllt und bedeckt ist, ein Stückchen von einer reinen Glasplatte gelegt und dann eine Gasflamme unter den Tiegel gestellt. Man kann auf diese Weise in allen Fluoriden ohne Kieselerde in wenigen Minuten das Fluor nachweisen, und genügt bei solchen wie Apatit eine Menge von ½ Grm., bei fluorreichen aber wie Flusspath sind ein paar Centigrammen hinreichend. Die Aetzung ist von der Form des Loches kreisförmig und sehr deutlich zu sehen. So gaben deutliche Aetzung mit ½ Grm. Apatite aus dem Zillerthal (klare farblose Krystalle), von Ehrenfriedersdorf, aus Spanien, von Schlaggenwald in Böhmen, von Amberg der dichte sogen. Phosphorit (schwach),

Digitized by Google

von Airolo im Canton Tessin (milchweisse Krystalle), von Arendal (der sogen. Moroxit schwach), aus den Smaragdgruben des Ural, vom Baikalse, von Sungangarsok in Grönland, der Pseudoapatit von Freiberg und der sogen. Francolit von Tavistock in Devonshire. Dagegen gaben in obiger Menge keine Reaction der sogen. Spargelstein vom Greiner, gelbe Varietäten von Modum und Snarum und eine lichte bräunliche von Slatoust im Ural, sowie ein erdiger Phosphorit von Redwitz in Oberfranken. Ausser diesen prüfte ich mehrere Pyromorphite von Mies, Zschopau, vom Harz und von Huelgoet, ohne Fluor zu erkennen, erhielt aber die Reaction vom Wavellit von Amberg, Amblygonit von Hebron (schwach), Pyrochlor von Miask (Spur), Fluorcerium von Broddbo (stark) und von scheinbar ganz reinen Fasern von Karpholith.

Das Eisenmanganphosphat von Schlaggenwald, welches die Veranlassung zu gegenwärtigen Untersuchungen war, zeigt in grösseren Stücken zwei unvollkommene rechtwinklig sich schneidende Spaltungsrichtungen, deren eine etwas deutlicher als die andere. Es ist von fettartigem Glanze, dem Glasglanz sich nähernd, braunroth und braun, in dünnen Stücken zuweilen so pellucid, dass mit dem Stauroskop die doppelte Strahlenbrechung deutlich zu beobachten. Das spec. Gew. = 3,77.

Vor dem Löthrohr schmilzt es sehr leicht (2½ meiner Scale) und ruhig zu einer stahlgrauen magnetischen Kugel, mit Schwefelsäure die Flamme grünlich färbend wie von den phosphorsauren Verbindungen bekannt. Wenn man mit der Platinpincette ein grösseres Stück im Oxydationsfeuer durchglüht, so nimmt es vollkommenen Metallglanz und stahlgraue Farbe an und zeigt stellenweise bunte Anlauffarben von blau und röthlich. Aehnlich verhalten sich der Triplit von Limoges und der Zwieselit von Bodenmais.

Mit Borax erhält man ein rothes Glas, wenn man nur sehr wenig einschmilzt. Mit concentrirter Phosphorsäure erhält man die violette Flüssigkeit erst, wenn eine hinreichende Menge Salpetersäure zugesetzt wurde. Die qualitative Analyse zeigte keine Schwefelsäure, kein Lithion, Spur von Chlor.

Digitized by Google

Zur quantitativen Analyse wurden 2 Grm. mit einem Gemenge von 4 Grm. kohlensaurem Kali und 3 Grm. kohlensaurem Natron geschmolzen und aus der angesäuerten Lauge die Phosphorsäure durch schwefelsaure Magnesia und Ammoniak gefällt. Der Rückstand von der Lauge wurde in Salzsäure gelöst und gekocht, mit doppelt kohlensaurem Natron neutralisirt und das Präcipitat *a* filtrirt. Das Filtrat wurde eingeengt, dann mit einer heissen Lösung von chlorsaurem Kali in Salzsäure versetzt und das Manganoxyd mit Ammoniak gefällt und nach dem Erwärmen der Flüssigkeit filtrirt. Aus dem Filtrat wurde der Kalk durch kleesaures Ammoniak und die Magnesia durch phosphorsaures Natron und Ammoniak gefällt. Das Präcipitat *a* wurde getrocknet und zerrieben und abermals mit kohlensaurem Kali-Natron geschmolzen. Die Lauge gab noch eine merkliche Menge Phosphorsäure, das rückständige Eisenoxyd wurde in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt. Es enthielt noch etwas Manganoxyd.

Zur genauen Bestimmung des Eisenoxyduls und etwaigen Oxydes wurde eine Lösung von 2 Grm. mit Chamäleonlösung von bestimmtem Gehalt titrirt, weiter wurden 2 Grm. desselben Pulvers gelöst und die Lösung mit Zink gekocht und titrirt. Es ergab sich ein Gehalt von 23,83 p.C. Eisenoxydul und 3,5 p.C. Eisenoxyd.

Es ist aber im höchsten Grade wahrscheinlich, dass in dem normalen Mineral alles Eisen als Oxydul enthalten ist, und so habe ich es auch in Rechnung gebracht.

Das Fluor wurde mit dem Glockenapparat bestimmt. Bei 2 Grm erhielt ich nach zwei Versuchen ganz übereinstimmend jedes Mal 0,18 Glasverlust = 0,1278 Kieselerde = 0,05965 Silicium = 0,162 Fluor, also für 100 Theile 8,1 Fluor.

Zur Ausmittelung eines möglichen Alkaligehaltes wurden 3 Grm. in Salzsäure gelöst, die Lösung zur Trockne abgedampft und dann mit Baryterdehydrat gekocht, filtrirt, der Baryt mit Aetzammoniak und kohlensaurem Ammoniak gefällt. Es konnte nur eine Spur Kali gefunden werden.

Digitized by Google

Das Resultat der Analyse war:

Phosphorsäure	33,85
Eisenoxydul	26,98
Manganoxydul	30,00
Kalkerde	2,20
Magnesia	3,05
Fluor	8,10
Spur von Kali	
	104,18

Wird das Fluor mit Eisen, Calcium und Magnesium als $R\text{F}$ verbunden, so reducirt sich die Analyse wie folgt:

		Mischungsgew.
Phosphorsäure	33,85	0,476
Manganoxydul	30,00	0,857
Eisenoxydul	19,86	0,55
Eisen	5,54	0,198
Calcium	1,57	0,078
Magnesium	1,83	0,15
Fluor	8,10	0,426
	100,75	

Daraus ergiebt sich die allgemeine Formel $R\text{F} + \dot{R}_3\ddot{\ddot{P}}$ oder speciell annähernd

$$\left.\begin{matrix}\frac{3}{6}Fe\\ \frac{2}{6}Mg\\ \frac{1}{6}Ca\end{matrix}\right\} F + \left.\begin{matrix}\frac{2}{3}\dot{M}n_3\\ \frac{1}{3}\dot{F}e_3\end{matrix}\right\}\ddot{\ddot{P}},$$

welches folgender Mischung entspricht:

Phosphorsäure	32,71
Manganoxydul	32,15
Eisenoxydul	16,59
Eisen	6,44
Magnesium	1,84
Calcium	1,53
Fluor	8,75
	100,01

Der Triplit von Limoges enthält nach meiner Untersuchung durch Titriren 9,26 p.C. Eisenoxyd.

Wenn alles Eisen als $\dot{F}e$ genommen wird, so beträgt dessen Menge 27,3 p.C. Der Fluorgehalt ergab sich zu 7 p.C. — Nach der Analyse von Berzelius enthält das Mineral:

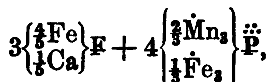
Phosphorsäure	32,61
Eisenoxydul	31,95
Manganoxydul	32,40
Kalkerde	1,73
	98,69

Corrigirt man diese Analyse nach meiner Bestimmung des Eisen- und Fluorgehaltes, so wird sie (mit $R\text{F}$):

Digitized by Google

		Mischungsgew.
Phosphorsäure	32,61	0,46
Manganoxydul	32,40	0,91
Eisenoxydul	16,18	0,45
Eisen	8,62	0,308
Calcium	1,24	0,062
Fluor	7,00	0,37
	98,05	

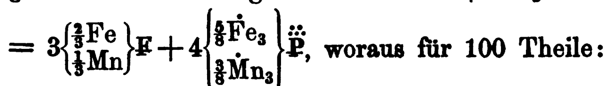
Daraus ergiebt sich die allgemeine Formel $3.R\overline{F}+4.\dot{R}_3\dddot{\overline{P}}$ und die specielle:



welche für obige 98,05 Gewichtstheile sehr nahe zustimmt. Man erhält nämlich:

Phosphorsäure	32,83
Manganoxydul	22,83
Eisenoxydul	16,64
Eisen	7,77
Calcium	1,38
Fluor	6,59
	98,04

Da ich im Zwieselit den Gehalt an Fluor zu 6 p.C. gefunden habe, wie Rammelsberg, so scheint dieser Gehalt richtiger als der von 8 p.C., welcher aus der von ihm berechneten Formel hervorgeht. Mit Rücksicht hierauf ergiebt sich diese allgemein $= 3.R\overline{F}+4.\dot{R}_3\dddot{\overline{P}}$ und speciell



Phosphorsäure	83,28	
Eisenoxydul	31,64	(+ 8,43 = 40,07, bei Rammelsberg 41,42)
Manganoxydul	18,61	(+ 4,15 = 22,76, „ „ 23,25)
Eisen	6,56	= 8,43 $\dot{F}e$
Mangan	3,22	= 4,15 $\dot{M}n$
Fluor	6,68	
	99,99	

Obwohl sich diese drei Mischungen unterscheiden, so scheinen mir die betreffenden Mineralien doch, wenn sie nicht verändert und im normalen Zustande befindlich, nur *einer* Species, oder wenn man das Vorherrschen des Eisenoxyduls im Zwieselit berücksichtigen will, nur zweien mit der allgemeinen Formel $R\overline{F}+\dot{R}_3\dddot{\overline{P}}$ anzugehören.

Digitized by Google

LXVIII.

Chemische Untersuchung der Heilquelle zu Tiefenbach im Allgäu.

Von

Dr. M. Zängerle.

In einem ungefähr eine Stunde langen Bergthale der bayerischen Voralpen liegt das freundliche Dorf *Tiefenbach*. Die Schwefelquelle gleichen Namens entspringt in der Mitte dieses Thales ganz in der Nähe eines Baches, Mühlbach genannt, welcher in der Untergegend des Falkenberges seinen Ursprung hat Das Thal ist von ziemlich hohen Bergen eingeschlossen und hat drei Auswege. Der eine führt durch den sogenannten Hirschsprung nach der 4 Stunden entfernten Stadt Immenstadt, der zweite an die Braitach nach Oberstdorf und der dritte in das Rohrmoser Thal.

Anlangend die geognostischen Verhältnisse, so gehören die Höhen Tiefenbachs zu dem grossartigen Gebirgsstock, welcher sich zwischen dem Kloster-, Stanzer-, Inn- und Gurgelthale, dann der Einbuchtung von Nasserreit, Lermoos, Weissenbach, Pass Gacht, Thannheimer Thale, Vorderjoch, Hindelang, Oberstdorf, Mitterbergthale, Hopfreben, Sonntag und dem grossen Walserthale befindet und von C. W. Gümbel mit dem Namen *„Oberlechthaler Alpen"* belegt wurde. Die Haupt- und Grundmasse desselben besteht aus Dolomit und weichen Schiefer- und Hornsteinschichten.

Die um Tiefenbach vorkommenden Gesteinsarten gehören den unteren Kreideschichten der Kreide- oder Procän-Formation an. Die Quelle entspringt 2571 Fuss über der Meeresfläche aus Grünsandstein. Die Grünsandsteinschicht dringt von hier durchs Thal nach Norden vor und ist westwärts von Flysch oder Fucoidenschiefer, seiner Versteinerung wegen so genannt, bedeckt. Die Unterlage des Grünsandsteines bilden Schratten- (Caprotinen) Kalk und Unter-Kreide- (Neocom) Gebilde. Die gewölbartigen Bergrücken werden zu oberst von zwei ruinenartigen Mauern des

Digitized by Google

Schrattenkalkes gekrönt, welche innerhalb ihres aufgesprengten Bogens das unterliegende ältere Gestein zwischen sich hervortreten lassen und gegen die Gehänge ringsum von Grünsandstein, Sewenkalk und Sewenmergel bedeckt werden. Der letztere, im Falkensteintobel reich entwickelt, umschliesst mehrfache Ueberreste von Fucoiden. Der Jägersberg, der Ochsenberg und Burgberg bei Tiefenbach und dann jenseits einer tiefen Querspalte (von der Oib bis zum Hirschensprunge) der Falkenberg, der Schwarzberg, der hohe Felskamm des Beseler, die Gauchenwände bezeichnen die einzelnen besonders hervorragenden Bergkuppen. In der Nähe des Hirschensprunges verschwinden auf den Gesteinsklüften die Gewässer des Thales und ein unterirdisches Rauschen, welches man in einer benachbarten Felsenaushöhlung, dem sogenannten Sturmmannsloche, hören will, soll den Lauf des Wassers in der Tiefe anzeigen.

Die Schwefelquelle verdankt ihre Entstehung höchst wahrscheinlich der Zersetzung des in dem Grünsandstein enthaltenen Schwefelkieses.

Die klimatische Lage Tiefenbachs ist rücksichtlich ihrer Salubrität eine gesunde. Die Winde und Stürme werden durch die umliegenden Waldberge wohlthätig abgehalten, doch ist nicht zu leugnen, dass das Klima, in Folge der höheren Lage des Ortes, etwas kälter und rauher als im Flachlande ist. Namentlich sind die Morgen und Abende, im Vergleich zu dort, verhältnissmässig und in rascherem Wechsel kühler. Dagegen entspringen hieraus alle jene Vortheile, welche (namentlich bei Städtern und Bewohnern des Flachlandes) mit dem Aufenthalt in Gebirgsgegenden verbunden zu sein pflegen. Diese Vortheile finden hauptsächlich in der Veränderung des Luftdruckes ihre Erklärung. Nach der Lehre der Physik beträgt der Druck, welchen die Luft auf die Gesammtfläche der Haut eines erwachsenen Menschen (dieselbe zu 15 Quadratfuss angenommen) an allen Orten der Erde an der Meeresfläche ausübt, 33600 Pfund.

Jede Erhebung eines Ortes über die Meeresfläche vermindert fortschreitend die Dichtigkeit der Luft und bewirkt dadurch ein freieres Zuströmen der Säfte zur Haut und zu

Digitized by Google

den Schleimhäuten. Mit der Abnahme der Dichtigkeit der Luft nach Oben zu hält eine Verringerung der Sauerstoffmenge gleichen Schritt, denn es ist begreiflich, dass ein Cubikfuss zusammengepresster Luft mehr Sauerstoff in sich fassen muss, als ein solcher mit ausgedehnter. In Folge davon erwacht das Bedürfniss durch vermehrte und tiefere Athemzüge den sonst unausbleiblichen Verlust an Sauerstoff zu ersetzen. Die raschere und tiefere Respiration bedingt wieder häufigeres Zusammenziehen des Herzens, zahlreichere Pulsschläge, mithin regere Thätigkeit in den Lungen und dem Gefässystem, wodurch die Verbrennung abgestorbener Gewebstheile befördert, überhaupt der gesammte Stoffwechsel energischer wird.

Bei der Erhebung Tiefenbachs von 2571 Fuss über dem Meer ist der Sauerstoffgehalt der Luft um 10 p.C. kleiner und der Luftdruck um 10 p.C. geringer als an Orten am Meeresgestade. Demzufolge beträgt der Luftdruck auf den Erwachsenen zu Tiefenbach blos 30240 Pfund und um 3360 Pfund weniger als am Meeresgestade. Bei so namhaft vermindertem Luftdruck machen sich die oben geschilderten Wirkungen in hohem Maasse geltend und unterstützen die Wirkungen der Heilquelle.

A. Historisches.

Der vortheilhafte Ruf, den sich die Tiefenbacher Heilquelle erworben hat, ist nicht erst neueren Datums. Die Quelle wurde vielmehr schon vor Jahrhunderten aufgefunden, und ist wahrscheinlich schon den Römern bekannt gewesen und von ihnen benutzt worden, nachdem dieses erobernde Volk unter der Regierung des Kaisers Augustus die Rhätier und Vindelicier unterjocht und zu Campodunum, dem heutigen Kempten, eine Militärstation gegründet hatte. Laut einer Urkunde vom Jahre 1492 besass ein Bauer in Winkl den achten Theil des Bades, Sulzwasser genannt. Im Jahre 1518 machte die Gemeinde Tiefenbach dem Grafen Montfort, damaligen Herrn der Grafschaft Rothenfels ein Stück Land zum Geschenk, wohin er ein Badhaus erbauen liess. Im Jahre 1644, nachdem Immenstadt und

Digitized by Google

die Grafschaft Rothenfels an die Grafen Königsegg übergegangen, wurde die Heilquelle im Auftrage des Grafen Haug von Königsegg-Rothenfels von Dr. Ekkbold, Stadtphysikus in Memmingen, untersucht und beschrieben, wobei der letztere als Bestandtheile des Wassers Schwefel, Salpeter, Alaun und Vitriol angiebt. Nach Dr. Ekkbold haben im Jahre 1664 Dr. Pilger und im Jahre 1815 Dr. Geiger die Quelle neuerdings beschrieben und als die vorzüglichste Schwefelquelle Bayerns empfohlen. In der letzteren Beschreibung finden sich die Resultate einer von Apotheker Fuchs in Kempten ausgeführten chemischen Analyse niedergelegt.

Die erste sorgfältig ausgeführte chemische Analyse verdanken wir Dr. Vogel, Professor der Chemie an der Universität München. Die Resultate (siehe p. 405) derselben finden sich im Auszuge mitgetheilt in einer von Dr. G. C. Karrer besorgten neuen Ausgabe der Geiger'schen Badeschrift, Kempten 1832.

B. Physikalische Verhältnisse

Das Tiefenbacher Wasser erscheint sowohl im Bassin, wie auch im Glase farblos und klar. Bei dem Betrachten im Glase bemerkt man viele äusserst kleine Gasbläschen, welche sich aus dem Wasser entwickeln und an den Wandungen ansetzen.

Das Wasser riecht stark nach Schwefelwasserstoff, beim Schütteln in halbgefüllter Flasche entwickelt es Gas (Kohlensäure und Schwefelwasserstoff), es schmeckt weich, stark nach Schwefelwasserstoff.

Die Temperatur des Wassers beträgt 7° R. gleich 8,75° C., und es hat sich aus den zu verschiedenen Jahres- und Tageszeiten angestellten Beobachtungen ergeben, dass die Temperatur der Quelle so gut wie gar nicht wechselt.

Die Wassermenge, welche die Quelle liefert, betrug im Mittel mehrerer Versuche in einer Minute 14 Liter, somit in 24 Stunden 20160 Liter.

Das specifische Gewicht des Wassers ergab sich, bei 18° C. bestimmt, gleich 1,00032.

Digitized by Google

C. Chemische Untersuchung.

I. Ausführung.

Die qualitative Analyse des Wassers ergab folgende Bestandtheile:

Basen:	*Säuren:*
Natron	Kohlensäure
Kali	Kieselsäure
Lithion	Chlor
Kalk	Jod
Magnesia	Schwefelwasserstoff
Eisenoxydul	Borsäure.

Nichtflüchtige organische Materien.

Eisenoxydul und Borsäure sind in so kleiner Menge vorhanden, dass sie quantitativ nicht bestimmt werden konnten. Die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs und der Kohlensäure wurde an der Quelle selbst vorgenommen. Das Verfahren und die Originalresultate ergeben sich aus dem Folgenden.

1. *Bestimmung des Schwefelwasserstoffs.*

Zu der Bestimmung des Schwefelwasserstoffs wurde eine Auflösung von Jod in Jodkalium angewendet, von der 57,8 C.C. verbraucht wurden, um 5 C.C. zehntelarsenigsaurer Natronlösung, welche mit Stärkelösung und doppeltkohlensaurem Natron versetzt worden war, blau zu färben, und von der somit 1 C.C. 0,0865 C.C. Arseniklösung = 0,000147 Grm. Schwefelwasserstoff entsprach. Von dieser Lösung waren erforderlich 0,2 C.C., um 100 C.C. reines, destillirtes, mit etwas Stärkekleister versetztes Wasser deutlich zu bläuen.

100 C.C. Tiefenbacher Wasser mittelst eines Stechhebers abgemessen, brachte man in einen Kolben, fügte Stärkekleister, dann Jodlösung zu bis zur deutlichen Bläuung.

Verbraucht	0,8 C.C.
Davon ab obige	0,2 „
Rest:	0,6 C.C.

Digitized by Google

Diese Bestimmung musste zu niedrig ausfallen, da bei dem Ueberfüllen des Wassers ein Verlust an Schwefelwasserstoff stattfand.

Man brachte in einen Kolben 0,8 C.C. Jodlösung, liess 100 C.C. Wasser mit dem Stechheber abgemessen einfliessen und fügte dann Jodlösung zu bis zur Bläuung.

Verbraucht im Ganzen		0,9 C.C.
davon ab		0,2 „
	Rest:	0,7 C.C.

entsprechend Schwefelwasserstoff 0,0001029 = 0,001029 p. M.

2. *Bestimmung der Kohlensäure im Ganzen.*

Man liess 200 C.C. Wasser aus einem Stechheber in eine klare Mischung von Chlorbaryum um Ammoniak einfliessen, schüttelte, filtrirte den Niederschlag rasch ab, wusch ihn gut aus und löste ihn in 10 C.C. titrirter Salpetersäure. Die Lösung wurde einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und sodann die noch freie Salpetersäure mit titirter Natronlauge neutralisirt.

Zwei Versuche stimmten vollkommen überein und ergaben in 200 C.C. Wasser 0,0968 Grm. = 0,484 p. M.

3. *Bestimmung der Kieselsäure.*

1000 C.C. Wasser wurden mit Salzsäure angesäuert und in der Platinschale eingedampft. Der scharf ausgetrocknete Rückstand mit Salzsäure und Wasser behandelt liess eine geringe Menge Kieselsäure ungelöst, welche durch organische Materien gelblich gefärbt erschien, beim Glühen aber vollkommen weiss wurde.

Beim ersten Versuch wurde erhalten:	0,0070 Grm.
„ zweiten „ „ „	0,0062 „
im Mittel:	0,0066 Grm.

4. *Bestimmung des Kalks.*

Das in 3. erhaltene, von der Kieselsäure getrennte Filtrat wurde zum Sieden erhitzt, mit Ammon schwach alkalisch gemacht und dann mit oxalsaurem Ammon in Ueberschuss versetzt. Nach 24 Stunden wurde die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit abfiltrirt, der oxalsaure

Digitized by Google

Kalk ausgewaschen und durch geeignetes Glühen in kohlensauren verwandelt.

1000 C.C. Wasser lieferten:		0,017 Grm.
1000 „ „ „	ferner:	0,016 „
	Mittel:	0,0165 Grm.

entsprechend 0,00924 Kalk.

5. *Bestimmung der Magnesia.*

Die Filtrate und Waschwässer von 4. wurden in einer Silberschale zur Trockne verdampft, die Ammonsalze verflüchtigt, der Rückstand mit Salzsäure und Wasser behandelt, filtrirt und das Filtrat mit Ammon und phosphorsaurem Natron versetzt. Nach 24 Stunden filtrirte man ab.

1000 C.C. Wasser lieferten pyrophosphorsaure Magnesia		0,0158 Grm.
1000 C.C. Wasser lieferten pyrophosphorsaure Magnesia		0,0146 „
	Mittel:	0,0152 Grm.

entsprechend 0,005477 Magnesia.

6. *Bestimmung des Kali und Natron.*

a) 1000 C.C. Wasser wurden in einer Silberschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit heissem Wasser behandelt, filtrirt und ausgewaschen. Das Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert, in einer Platinschale zur Trockne gebracht und der Rückstand gelinde geglüht und gewogen.

1000 C.C. lieferten Chlornatrium + Chlorkalium		0,4100 Grm.
1000 „ „ „ „		0,4153 „
	Mittel:	0,4126 Grm.

Die Chloralkalimetalle wurden in wenig Wasser gelöst und mit Platinchlorid versetzt. Der erhaltene Niederschlag von Kaliumplatinchlorid wurde auf einem Filter gesammelt und mit einer kleinen Quantität reiner Oxalsäure geglüht, dann ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

1000 C.C. Wasser gaben Platin		0,0070 Grm.
1000 „ „ „ „		0,0074 „
	Mittel:	0,0072 Grm.

entsprechend 0,005425 Chlorkalium.

Digitized by Google

Zieht man von der oben erhaltenen Summe des Chlornatriums und Chlorkaliums die des letzteren ab, so bleibt für Chlornatrium 0,407175.

b) Zur Controle wurden 200 C.C. Wasser auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand in destillirtem Wasser aufgelöst und das ungelöst Gebliebene auf einem Filter ausgesüsst. Das Filtrat wurde mit Salzsäure versetzt und zur Trockenheit abgedampft. Die trockne Salzmasse wurde zur Verjagung der freien Säure vorsichtig erhitzt, in Wasser aufgelöst, mit einigen Tropfen einer Lösung von neutralem chromsauren Kali versetzt und der Chlorgehalt mit Zehntelsilberlösung bestimmt.

200 C.C. erforderten 14,1 C.C. entsprechend Chlor = 0,049999 Grm. = 0,249993 p.M.

Es wurde gefunden nach a: 0,005425 Grm. Chlorkalium, entsprechend 0,002589 Chlor. Diese von der oben gefundenen Menge abgezogen, bleibt Chlor 0,247404, entsprechend Chlornatrium 0,408268.

7. *Entdeckung und Bestimmung des Jods und Broms.*

32800 C.C. Wasser wurden in einer Silberschale zur Trockne verdampft und der Rückstand mit heissem absoluten Alkohol erschöpft. Der alkoholische Auszug wurde im Wasserbade bis zur Trockne abdestillirt, der Rückstand wieder mit absolutem Alkohol behandelt, die Lösung neuerdings zur Trockne gebracht, der Rückstand gelinde geglüht, mit etwas Wasser behandelt, die Lösung filtrirt und bis auf 14,226 Grm. abgedampft. 3,416 Grm. hiervon wurden mit Stärkekleister und einem Tropfen einer Auflösung von Untersalpetersäure in Schwefelsäurehydrat versetzt. Es entstand eine sehr deutliche Jodreaction. Es wurde nun Chlorwasser zugesetzt, bis die blaue Farbe des Jodamylums gerade verschwunden war, dann etwas Aether und noch etwas Chlorwasser. Nach dem Schütteln zeigte sich der Aether durch Brom *nicht* gefärbt. Die übrigen 10,810 Grm. der wässrigen Lösung wurden mit Chlorpalladium versetzt und 24 Stunden in gelinder Wärme stehen gelassen. Der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, getrocknet und gewogen, betrug 0,0062 Grm.

Digitized by Google

32800 C.C. Wasser lieferten demnach 0,00816 Palladiumjodür, entsprechend 0,005757 Jod, gleich 0,000175 p.M.

8. *Bestimmung des Chlors.*

Man pipettirte 500 C.C. Wasser, welches in einer etwas Luft enthaltenden Flasche 8 Tage gestanden hatte, setzte chromsaures Kali hinzu und bestimmte den Chlorgehalt mit titrirter Silberlösung. Verbraucht 2,6 C.C. Zehntelsilberlösung entsprechend Chlor 0,0092196 Grm. = 0,018439 p.M. Ein zweiter ganz gleich ausgeführter Versuch gab dasselbe Resultat.

Jod wurde gefunden nach 7. 0,000175 Grm., entsprechend 0,000048 Chlor. Zieht man diese von der oben erhaltenen Summe ab, so bleibt für Chlor 0,018391 p.M.

9. *Bestimmung der organischen Materien.*

Von den organischen Materien, welche in dem Abdampfungsrückstand des Tiefenbacher Wassers enthalten sind, löst sich ein kleiner Theil in absolutem Alkohol, bei weitem der grösste Theil wird in Lösung erhalten, wenn man den mit Alkohol erschöpften Rückstand mit Wasser kocht. Nur in Betreff des in die alkalische Lösung übergehenden Hauptantheils, der den Charakter der Humussäure zeigt, war eine quantitative Bestimmung ausführbar.

Zu dem Ende wurde der in 7. erhaltene mit absolutem Alkohol erschöpfte Rückstand von 32800 C.C. Wasser mit siedendem Wasser behandelt. Das Filtrat wurde auf 300 C.C. gebracht, zwei Mal je 100 C.C. davon in Platinschalen zur Trockne verdampft, der Rückstand bei 150—170° C. bis zu völlig constant bleibendem Gewicht getrocknet, dann gelinde geglüht, bis die organischen Materien verbrannt waren. Aus der Differenz der Gewichte ergab sich die Menge der organischen Materien.

100 C.C. lieferten	Gewichtsdifferenz	0,2432
100 „ „ ferner	„	0,2436
	Mittel:	0,2434

Hieraus berechnet sich ein Gehalt des Tiefenbacher Wassers an diesen humussäureartigen Materien von 0,022262 p.M.

Digitized by Google

10. *Bestimmung des Lithions.*

Den dritten Theil des in 9. genannten Wasserauszuges säuerte man mit Salzsäure an, verdampfte zur Trockne und erschöpfte den Rückstand mit einer Mischung von Aether und Alkohol. Nachdem diese Lösung wieder verdunstet war, nahm man den Rückstand mit Wasser auf, entfernte mit einigen Tropfen oxalsaurem Ammon das mitaufgelöste Chlorcalcium, dann nach dem Verjagen des Ammonsalzes das Chlormagnesium mit Quecksilberoxyd. Nachdem diess durch vorsichtiges Glühen entfernt und die Magnesia abfiltrirt war, brachte man die Lösung zur Trockne, behandelte den Rückstand wieder mit Aether und Alkohol, filtrirte, verdampfte und wog den aus Chlorlithium bestehenden Rückstand. Er betrug 0,0092 Grm.

Hieraus berechnet sich ein Gehalt an Chlorlithium von 0,000841 p.M., gleich 0,000292 p.M. Lithion.

11. *Bestimmung der festen Bestandtheile im Ganzen.*

200 C.C. frisches Wasser wurden in einer Platinschale aufs Vorsichtigste zur Trockne verdampft, der Rückstand bei 150° bis zu constantem Gewicht getrocknet und gewogen. Man erhielt = 0,0858 Grm. = 0,429 Grm. p.M.

II. Berechnung der Analyse.

a) Chlorkalium.

Chlorkalium ist vorhanden nach 6.	0,005425
dieses enthält Chlor	0,002589

b) Chlornatrium.

Chlor ist vorhanden nach 8.	0,018391
davon ist an Kalium gebunden	0,002589
Rest:	0,015802
bindet Natrium	0,010249
zu Chlornatrium	0,026051

c) Jodnatrium.

Jod ist vorhanden nach 7.	0,000175
bindet Natrium	0,000040
zu Jodnatrium	0,000215

Digitized by Google

d) Kohlensaures Natron.

Natrium im Ganzen als Chlornatrium vorhanden nach 6.	0,407175
Chlornatrium wirklich vorhanden	0,026051
Rest:	0,381124
entspricht Natrium	0,149947
davon ist gebunden an Jod	0,000040
Rest:	0,149907
entspricht Natron	0,202048
bindend Kohlensäure	0,143389
zu einfach kohlensaurem Natron	0,345437

e) Kohlensaures Lithion.

Lithion ist vorhanden nach 10.	0,000292
bindet Kohlensäure	0,000439
zu einfach kohlensaurem Lithion	0,000731

f) Kohlensaurer Kalk.

Kalk ist vorhanden nach 4.	0,009240
bindet Kohlensäure	0,007260
zu kohlensaurem Kalk	0,016500

g) Kohlensaure Magnesia.

Magnesia ist vorhanden nach 5.	0,005477
bindend Kohlensäure	0,006025
zu kohlensaurer Magnesia	0,011502

h) Kieselsäure.

Kieselsäure ist vorhanden nach 3.	0,006600

i) Organische Materien.

Humusartige organ. Substanzen sind vorhanden nach 9.	0,022262

k) Kohlensäure.

Kohlensäure ist zugegen nach 2.		0,484000
Davon ist gebunden (zu neutralen Salzen)		
an Natron	0,143389	
„ Lithion	0,000439	
„ Kalk	0,007260	
„ Magnesia	0,006025	
Summa:	0,157113	0,157113
Rest:		0,326887
Davon ist mit den einfach kohlens. Salzen zu doppelt-kohlens. verb.		0,157113
Rest wirklich freie Kohlensäure:		0,169774

l) Schwefelwasserstoff.

Schwefelwasserstoff ist vorh. nach 1.	0,001029

Digitized by Google

Auf Volumina berechnet beträgt bei Quellentemperatur und Normalbarometerstand:

a) Die wirklich freie Kohlensäure:

In 1000 C.C. oder Grm. Wasser: 89,22 C.C.
Im Pfund gleich 32 Kubikzoll: 2,855 Kubikzoll.

b) Die sogenannte freie (die freie und halbgebundene) Kohlensäure:

In 1000 C.C. oder Grm. Wasser: 171,8 C.C.
Im Pfund gleich 32 Kubikzoll: 5,5 Kubikzoll.

c) Das Schwefelwasserstoffgas.

In 1000 C.C. oder Grm. Wasser: 0,709 C.C.
Im Pfund gleich 32 Kubikzoll: 0,023 Kubikzoll.

III. Zusammenstellung und Vergleichung der neuen Analyse mit der früheren von Vogel.

Das Tiefenbacher Wasser enthält:

a) die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet:

	In 1000 Thl.	Im Pfund = 7680 Gran nach der neuen Analyse	nach Vogel.
Chlorkalium	0,005425	0,041664	0,1
Chlornatrium	0,026051	0,200072	0,8
Jodnatrium	0,000215	0,001652	—
Kohlensaures Natron	0,345437	2,652956	1,4
Kohlensaures Lithion	0,000731	0,005615	—
Kohlensauren Kalk	0,016500	0,126720	0,1
Kohlensaure Magnesia	0,011502	0,088335	—
Kieselsäure	0,006600	0,050760	0,2
Humusartige organische Substanzen	0,022262	0,170972	0,1
Borsaures Natron	Spuren		—
Kohlensaures Eisenoxydul	Spuren		Spuren
Summe der nichtflüchtigen Bestandtheile:	0,434723	3,338344	2,7
Kohlensäure, welche mit d. Carbonaten zu Bicarbon. verbunden ist:	0,157113	1,206627	—
Kohlensäure, wirklich freie	0,169774	1,303864	—
Schwefelwasserstoff	0,001029	0,007903	0,05 Kub.
Summe aller Bestandth.:	0,762639	5,857140	

Digitized by Google

b) die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate berechnet:

	In 1000 Thl.	Im Pfund = 7680 Gran
Chlorkalium	0,005425	0,041664
Chlornatrium	0,026051	0,200072
Jodnatrium	0,000215	0,001651
Kohlensaures Natron	0,488826	3,754184
Kohlensaures Lithion	0,001170	0,008986
Kohlensaurer Kalk	0,023760	0,182477
Kohlensaure Magnesia	0,017527	0,134607
Kieselsäure	0,006600	0,050760
Humusartige organ. Substanzen	0,022262	0,170972
Borsaures Natron } Spuren		
Kohlensaures Eisenoxydul } Spuren		
Summe der nicht flüchtigen Bestandtheile:	0,591836	4,545373
Kohlensäure, wirklich freie	0,169774	1,303864
Schwefelwasserstoff	0,001029	0,007903
Summe aller Bestandtheile:	0,762639	5,857140

LXIX.

Wirkung der Wärme auf das arsensaure Anilin und Bildung des Arsensäureanilids.

Von

A. Béchamp.

(Compt. rend. t. LVI, p. 1172).

Die Arsensäure ist bekanntlich eine leicht reducirbare Säure; nun habe ich früher gefunden, (d. Journ. LXXXIII, 509) dass durch Einwirkung von Wärme auf salpetersaures Anilin Nitranilin entsteht, es liess sich desshalb vermuthen, dass durch Wärme aus dem arsensauren Anilin unter den früher (dies. Journ. LXXXI, 442) angegebnen Bedingungen das der Arsensäure entsprechende Anilid oder das *Arsenianilid* entstehe.

Wenn man arsensaures Anilin, $AsO_5, 2.C_{12}H_7N, 3.HO$, mit einem grossen Ueberschuss von Alkali kocht, so wird seine Säure nicht reducirt, die Lösung färbt sich nicht und

Digitized by Google

es bildet sich keine Spur Fuchsin, selbst nicht bei 190°. Das krystallisirte arsensaure Anilin kommt dagegen bei 140° ins Schmelzen, bei 160 und selbst bei 170° färbt es sich kaum, bei 180° entwickelt es Anilin, bis der Rückstand die Zusammensetzung des sauren arsensauren Anilins, $AsO_5, C_{12}H_7N, 3.HO$ hat. Dieses Salz giebt alsdann gegen 190 oder 200° Wasser, arsenige Säure und eine Quantität Fuchsin, frei oder repräsentirt durch seine Zersetzungsproducte, in zur entstandenen arsenigen Säure proportionaler Menge.

Das Arsenianilid ist ein constantes Product der Wärme auf arsensaures Anilin. Wenn man die Producte dieser Reaction mit kohlensaurer Natronlösung zusammenbringt, so entwickelt sich ein wenig Kohlensäure, es bleibt ein klebrige Farbstoffe und Anilin enthaltender Rückstand und in der hellrothen schwach alkalischen Flüssigkeit ist arsenige Säure und das neue Anilid enthalten. Beim Concentriren der Flüssigkeit und vorsichtigem schwachen Uebersättigen mit reiner Salpetersäure setzt sich ein wenig der krystallinischen Verbindung ab. Die Krystalle sind rosafarben und bilden kleine Blättchen, man reinigt sie durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol mit Thierkohle. Sie sind dann in reinem Zustande farblos und sind das neue Anilid welches in glänzenden feinen prismatischen Nadeln krystallisirt, wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht löslich beim Kochen in dieser Flüssigkeit ist.

Die Zusammensetzung und das Aequivalent des Arsenianilids wird durch die Formel ausgedrückt:



$$C_{12}H_8AsNO_6.$$

Es ist nicht flüchtig, beim Erhitzen giebt es Wasser, Anilin, arsenige Säure, metallisches Arsenik und hinterlässt einen kohligen Rückstand. Seine wässrige, angesäuerte oder neutrale Lösung wird weder entfärbt noch gefällt durch Schwefelwasserstoff; leitet man letzteren aber lange in die kochende Lösung so entsteht ein hellgelber Niederschlag und schwefelhaltige Producte, über die ich später berichten werde.

Mit Kalilösung behandelt löst sich das Arsenianilid leicht, ohne Anilin selbst nicht beim Kochen abzuscheiden;

Digitized by Google

destillirt man es aber mit festem Kalihydrat so bräunt es sich schwach, entwickelt reichlich reines Anilin und liefert arsensaures Kali als Rückstand.

Mit den kohlensauren Alkalien entwickelt es Kohlensäure und bildet damit krystallisirbare Salze.

Das Natronsalz, $C_{12}H_7NaAsNO_6, 10.HO$ krystallisirt in geraden rectangulären Prismen, die durchsichtig und sehr löslich sind.

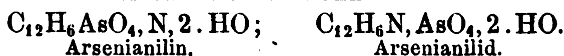
Das Kalisalz krystallisirt leicht ebenso.

Das Barytsalz, $C_{12}H_7BaAsNO_6, 2.HO$ bildet schiefe Prismen.

Das Silbersalz, $C_{12}H_7AgAsNO_6$ ist wasserfrei, sehr wenig löslich, aber krystallisirbar in kleinen prismatischen Krystallen.

Das Bleisalz ist ein voluminöser Niederschlag, ebenso das Kupfer- und Palladiumsalz.

Die neue Verbindung ist ein Anilid, man kann sie als Arsenianilin oder Arsenianilid betrachten; sie ist fähig 2 Aeq. Wasser zu fixiren, wovon das eine durch 1 Aeq. metallischer Basis ersetzt werden kann:



$C_{12}H_6AsO_4, N, 2.HO$; $C_{12}H_6N, AsO_4, 2.HO$.
Arsenianilin. Arsenianilid.

Nach dem Vorhergehenden aber, sowie wegen seiner ziemlich entschieden sauern Reaction kann man sie als das Oxydhydrat eines Ammoniums, des *Phenarsenylammonium* betrachten. Nach dieser Anschauungsweise würden obige Verbindungen durch folgende rationelle Formeln repräsentirt werden:

$[(C_{12}H_5H_2, AsO_4)N]O, HO$ Phenarsenylammoniumoxydhydrat oder Phenarsenylammoniat von Wasser.

$[(C_{12}H_5H_2, AsO_4)N]O, NaO, 10.HO$ Phenarsenylammoniat von Natron.

$[(C_{12}H_5H_2, AsO_4)N]O, AgO$ Phenarsenylammoniat von Silberoxyd.

Digitized by Google

LXX.

Ueber das Butylen, Jodwasserstoffbutylen und Butylenhydrat.

In einer früheren Mittheilung (s. dies. Journ. XC, 58) besprach V. de Luynes zwei Producte, welche bei Einwirkung von essigsaurem Silber auf das vom Erythrit abstammende Butylenhydriodat entstehen. Das erste derselben siedet bei 111—113° und hat die Zusammensetzung des Butylacetats, das andere ist schon gegen 5° flüchtig und schien hauptsächlich aus Butylen zu bestehen. Nachdem der Verf. nun mehr von dieser letzteren Flüssigkeit dargestellt hat überzeugte er sich, dass sie vollkommen reines Butylen ist (Compt. rend. t. LVI, p. 1175).

Das Butylen von Faraday zuerst unter den Zersetzungsproducten der fetten Körper durch die Wärme aufgefunden, ist darauf von verschiedenen Chemikern als Zersetzungsproduct andrer organischer Substanzen nachgewiesen worden, hauptsächlich aber nur in seiner Verbindung und seiner Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Schwefelsäure näher untersucht, seine übrigen Eigenschaften sind bisher unbekannt gewesen.

Das vom Verf. dargestellte Butylen ist gasförmig bei gewöhnlicher Temperatur, besitzt sehr deutlichen Zwiebelgeruch, ist nicht merklich löslich in Wasser, wird aber von absolutem Alkohol ziemlich gut gelöst und ist in Aether am löslichsten. Seine ätherische Lösung mit Alkohol, dann mit Wasser verdünnt entwickelt das Gas mit ausserordentlicher Lebhaftigkeit. Es brennt mit rother, blaugesäumter, russender Flamme.

Krystallisirbare Essigsäure absorbirt das Gas in ziemlich grosser Menge, scheint aber damit keine bestimmte Verbindung zu bilden; ein grosser Theil des Gases entweicht wieder bei Zusatz von Wasser. Bekanntlich hat Berthelot ein ganz ähnliches Verhalten beim Propylen beobachtet. Concentrirte Schwefelsäure löst das Gas vollständig, indem sie sich etwas gelblich färbt, mit der genügenden Menge

Digitized by Google

Wasser verdünnt, trübt sich diese Lösung und scheidet eine weniger dichte, auf der Oberfläche schwimmende und angenehm riechende Flüssigkeit daraus ab.

Anch von concentrirter Jodwasserstoffsäure wird das Butylen rasch absorbirt, es bildet damit Butylenhydriodat als eine über der Säure schwimmende Schicht.

Es ist schon bekannt, dass das Butylen durch Kälte flüssig gemacht werden kann, es ist aber dann nicht so flüchtig, als man bisher annahm. In einem geeigneten Apparate verdichtet fand der Verf., dass es bei gewöhnlichem Druck vollständig bei $+3^0$ destillirt. Der Siedepunkt des Butylens ist demnach $+3^0$ und nicht wie in vielen Lehrbüchern angegeben ist -18^0.

Auch von Brom wird das Butylen vollständig absorbirt, es entwickelt sich dabei viel Wärme, während die entstehende Flüssigkeit alle Eigenschaften des Butylenbibromürs zeigt:

	Berechnet.	Gefunden.
C_8	22,2	22,4
H_8	3,7	4,1
Br_2	74,1	74,3

Diese Thatsachen, sowie die früher vom Verf. angeführten scheinen Beziehungen festzustellen, in denen der Erytherit zur Butylreihe steht. Es existirt folgende Reihe:

Butylalkohol	$C_8H_{10}O_2$	einatomig
Butylglykol	$C_8H_{10}O_4$	zweiatomig
Unbekannt	$C_8H_{10}O_6$	dreiatomig
Erythrit	$C_8H_{10}O_8$	vieratomig

Diese Ansicht wird bestätigt durch die Thatsache, dass Butylglykol ebenso wie Erytherit durch Jodwasserstoff reducirt und in Butyljodür umgewandelt wird, wie diess Würtz nachgewiesen hat.

Das dritte Glied $C_8H_{10}O_6$, welches das Butylglycerin sein würde ist unbekannt; vielleicht ist es möglich dasselbe aus dem Chlorwasserstoff-Erytherit ebenso zu erhalten wie Lourenço das Propylglykol aus dem Chlorwasserstoffglycerin dargestellt hat. Der Verf. hat zu diesem Zwecke Chlorwasserstoff-Erythrit nach der von Berthelot für die entsprechenden Mannitverbindungen angegebenen Methode

Digitized by Google

dargestellt und denselben in Form einer schönen weissen Substanz erhalten, die kühlend bitter schmeckt, schmelzbar ist, mit grüngesäumter Flamme verbrennt und durch langsames Abdampfen der Lösung in grossen Krystallen sich ausscheidet wie Erytherit, von dem sie sich durch die Löslichkeit in Aether unterscheidet.

In einer neueren Mittheilung bespricht der Verf. (Compt. rend. t. LVIII, p. 1089) hauptsächlich die Eigenschaften des Jodwasserstoff-Butylen und Butylenhydrat, welche gegenüber dem Butyljodür und Butylhydrat ähnliche Beziehungen der Isomerie zeigen, wie sie Würtz zwischen dem Jodwasserstoffamylen und Amylenhydrat einerseits und dem Amyljodür und Amylhydrat andrerseits nachgewiesen hat.

Das *Jodwasserstoffbutylen* ist frisch bereitet farblos, färbt sich aber im Lichte sehr schnell; es siedet zwischen 117 und 118°, also bei derselben Temperatur wie Butyljodür. Bei 0° ist seine Dichte 1,632, bei 20° 1,604, die des Butyljodürs ist nach Würtz bei 19° 1,604.

Brom greift das Jodwasserstoffbutylen energisch an, es entwickelt sich Jod, Bromwasserstoff und man erhält eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die bei 158° siedet und dieselbe Zusammensetzung wie das Butylenbibromür hat; sie enthält

	Gefunden.	Berechnet.
C	22,14	22,27
H	4,00	3,70
Br	—	74,03

Chlor wirkt ähnlich auf dasselbe und giebt ein bei 120° siedendes Product, das nahe die Dichte des Wassers hat und Butylenbichlorür $C_8H_8Cl_2$ zu sein scheint.

Natrium greift das Jodwasserstoffbutylen langsam an, es entwickelt sich ein gasförmiges Product, welches der Verf. noch nicht näher untersucht hat.

Eine wässrige Kalilösung ist ohne Wirkung auf dasselbe, aber von alkoholischer Lösung wird es zersetzt, es entsteht Jodkalium und wenn man bis zum Sieden erhitzt, entwickelt sich Butylen, welches man über Wasser sammeln kann. Es ist diess eine leichte Methode zur Darstellung dieses Gases.

Digitized by Google

Essigsaures Silberoxyd giebt bei gewöhnlicher Temperatur mit Jodwasserstoffbutylen Butylenacetat und Butylen. Das Butylenacetat ist farblos, leichter als Wasser, riecht stark aromatisch und angenehm, aber ganz anders als das Butylacetat. Es siedet bei 111—113° und gab bei der Analyse:

	Gefunden.	Berechnet.
C	61,5	62,1
H	10,9	10,3

Silberoxyd wirkt auf das Hydriodat bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam, bei 100° ist die Reaction aber vollständig; es entsteht Jodsilber, Butylenjodür und eine sehr complexe Flüssigkeit, die leichter als Wasser ist. Bei 95 bis 100° ging ein Product von folgender Zusammensetzung über:

		Das Butylenhydrat enthält:
C	64,3	65,9
H	18,4	13,5
O	—	21,6

Die Differenz im Kohlenstoff rührt von der Gegenwart einer kleinen Menge in höherer Temperatur siedender Producte her unter welchen sich wahrscheinlich auch Butyläther findet. Dieser ging bei 105—110° über und gab C = 70,5; H = 13,9.

Als der Verf. Butylen in eine gesättigte Lösung von Jodwasserstoffsäure bei 0° einleitete, wurde das Gas absorbirt und es entstand eine bei 118° siedende Flüssigkeit, welche dieselben Eigenschaften zeigte wie das vom Erythrit derivirende Hydriodat, es gab bei der Analyse:

	Gefunden.	Berechnet.
C	25,9	26,1
H	5,2	4,9
J	—	69,0

Die beste Methode zur Darstellung des *Butylenhydrats* besteht darin, dass man Butylenacetat mit concentrirter Kalilösung bei 100° während 25—30 Stunden erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre nach beendigter Reaction entwickelt sich kein Gas und bei Destillation des Inhalts erhält man Wasser, sowie eine Flüssigkeit, welche leichter als dieses ist.

Digitized by Google

Man setzt kohlensaures Kali zu wodurch der gelöste Alkohol ausgeschieden wird, trocknet diesen mit geschmolzenem kohlensauren Kali und destillirt ihn.

Das Butylenhydrat ist farblos, riecht stark und durchdringend, hat bei 0° das spec. Gew. 0,85, siedet bei 96 bis 98° und ist sehr löslich in Wasser; durch kohlensaures Kali wird es aus dieser Lösung abgeschieden. Es löst Chlorcalcium, greift Natrium an und wird von Schwefelsäure in der Wärme geschwärzt wobei sich schweflige Säure und andere Producte bilden unter welchen Butylen zu sein scheint.

Auch Brom wirkt kräftig auf Butylenhydrat und giebt damit ein Gemenge von Producten, welches bei 130° zu sieden beginnt, dessen Siedepunkt aber bis 158° steigt.

Jodwasserstoffgas wird vom Butylenhydrat unter Temperaturerhöhung absorbirt. Es entsteht ein Hydriodat, welches identisch ist mit dem Butylenhydriodat, wie sich aus seiner Wirkung auf Silberacetat ergiebt, mit dem es Butylen und Butylenacetat liefert; Butylalkohol giebt unter den gleichen Umständen Butyljodür, welches nur beim Erwärmen auf Silberacetat wirkt und dann keine Spur Butylen, sondern das Butylacetat von Würtz bildet.

Beim Erhitzen auf 240—250° in verschlossenen Röhren während 4—5 Stunden spaltet sich das Butylenhydrat in Wasser und Butylen. Beim Oeffnen der stark abgekühlten Röhre konnte der Verf. Butylen isoliren.

Die Analyse des Butylenhydrats gab:

C	64,33
H	13,90
O	21,77

Man sieht aus diesen Angaben dass das Jodwasserstoffbutylen und Butylen gegenüber den entsprechenden Verbindungen des durch Gährung entstehenden Butylalkohols eine Isomerie derselben Art zeigen, wie Würtz zwischen dem Jodwasserstoffamylen und Amylenhydrat gegenüber den Derivaten des durch Gährung entstehenden Amylalkohols nachgewiesen hat.

Digitized by Google

LXXXI.
Ueber das Valerylen, ein neues Homologon des Acetylen.

Von

Reboul.

(Compt. rend. t. LVIII, p. 214 u. 974).

Die Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{2n}H_{2n}$ haben bekanntlich die Eigenschaft direct 2 At. Brom zu binden und damit die Bromüre $C_{2n}H_{2n}Br_2$ zu bilden, welche wieder bei Ausscheidung von 1 At. Br als BrH die einfach gebromten ursprünglichen Kohlenwasserstoffe geben, bei Abscheidung des zweiten At. Brom als BrH aber die Kohlenwasserstoffe $C_{2n}H_{2n-2}$ liefern.

Diese zweite Elimination ist für das gebromte Aethylen, Propylen und Butylen schon ausgeführt, sie gelingt aber auch bei dem bromirten Amylen. Man erhält aus diesem einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_8$, welcher zum Amylen in denselben Beziehungen steht wie das Acetylen zum Aethylen. Um diese Homologie zu bezeichnen, nenne ich diesen neuen Kohlenwasserstoff *Valerylen.*

Das Valerylen ist eine farblose sehr bewegliche Flüssigkeit, viel leichter als Wasser und in diesem unlöslich oder sehr wenig löslich. Es besitzt durchdringenden Zwiebelgeruch, siedet bei 0,745 M. Druck zwischen 44 und 46°, sein Molekül wird durch $C_{10}H_8$ = 4 Vol. ausgedrückt. Es gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden.	Berechnet.
C	87,31*)	88,23
H	12,04	11,76

Die Dampfdichte nach Gay-Lussac's Methode bestimmt fand sich gleich 2,3568, die berechnete ist 2,354. Die

*) Der geringe Verlust bei Kohlenstoff rührt von einer Spur zurückgehaltenen Alkohols her.

Digitized by Google

gefundene Zahl ist das Mittel von 5 Versuchen, die bei 64, 70, 80, 89 und 94⁰ gemacht wurden. Die Grenzwerthe waren 2,342 und 2,372.

Das Valerylen ist das vierte bekannte Glied der Reihe $C_{2n}H_{2n-2}$:

Acetylen	C_4H_2	(Berthelot)
Allylen	C_6H_4	(Sawitsch)
Crotonylen	C_8H_6	(Caventou)
Valerylen	$C_{10}H_8$	(Reboul)

Man erhält dasselbe durch mehrstündiges Erhitzen von bromirtem Amylen mit einer in der Wärme gesättigten alkoholischen Kalilösung in verschlossenen Röhren auf 140⁰. Durch Zusatz von Wasser scheidet sich aus dem Producte der Reaction eine leichte Schicht ab die ein Gemenge von Valerylen, Alkohol und bromirtem Amylen ist; man wäscht sie mit kaltem Wasser zur Entfernung des Alkohols und scheidet das sehr flüchtige Valerylen durch Destillation von dem erst bei 114—116⁰ siedenden bromirten Amylen.

Das Valerylen wird von ammoniakalischem Kupferchlorür selbst nicht nach mehrtägiger Berührung absorbirt. Es verbindet sich mit Brom mit solcher Energie, dass man das Brom nur tropfenweise zu dem durch Kochsalz und Eis gekühlten Valerylen setzen darf; es bildet sich dann nur wenig Rauch von Bromwasserstoffsäure und unter Aufnahme von 2Br wie bei Amylen das Bibromür $C_{10}H_8Br_2$. Bringt man dieses Bibromür in verschlossener Röhre mit überschüssigem Brom zusammen, so nimmt es noch mehr Brom auf und bildet ein festes Product, das ein Tetrabromür enthält, wie ich später zeigen werde. Beim Oeffnen der Röhre entweicht Bromwasserstoff.

Das Bibromür $C_{10}H_8Br_2$ und das Tetrabromür $C_{10}H_8Br_4$ sind beide flüssig und isomer mit dem zweifach gebromten Amylen und dem zweifach gebromten Amylenbromür.

Das Bromür $C_{10}H_8Br_2$ ist nicht ohne Zersetzung flüchtig, es beginnt bei 168⁰ zu sieden, indem es sich schwach bräunt und Dämpfe von Bromwasserstoff ausstösst. Der Siedepunkt steigt aber in dem Maasse als sich die Masse mehr schwärzt und die Dämpfe reichlicher werden. Bei Unterbrechung der Analyse bei 195⁰, wo ungefähr $\frac{2}{3}$ der

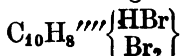
Digitized by Google

Flüssigkeit übergegangen sind, und Analyse des Destillats ergaben sich Zahlen, welche der Formel $C_{10}H_8Br_2$ ziemlich entsprachen. Ich werde im Folgenden nochmals auf diese Verbindung zurückkommen.

Mit alkoholischer Kalilösung zersetzt sich das Bibromür in Bromkalium und in eine flüchtige bromirte Flüssigkeit, die noch stärkeren Zwiebelgeruch besitzt als das Valerylen und sich mit Brom sehr energisch verbindet. Es scheint diese Flüssigkeit bromirtes Valerylen zu sein, das aus dem Valerylenbromür auf ähnliche Weise entsteht wie das bromirte Amylen aus dem Amylenbromür. Bei weiterer Einwirkung von alkoholischer Kalilösung müsste es dann abermals HBr verlieren und sich in einen neuen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_6$ umwandeln, der sich vom ursprünglichen Amylen durch H_4 unterschiede, eine Reaction, die ich später untersuchen werde.

Ebenso wie mit Brom bildet das Valerylen auch mit Bromwasserstoffsäure, zwei Verbindungen, ein Monohydrobromat und ein Dihydrobromat, die gleichfalls isomer mit den entsprechenden Amylenverbindungen, dem einfach gebromten Amylen und dem Amylenbromür sind.

Endlich existirt auch eine gemischte Verbindung



$$C_{10}H_8'''' \begin{Bmatrix} HBr \\ Br_2 \end{Bmatrix}$$

die zwischen dem Tetrabromür und Dihydrobromat steht und welche wie diese einer vollständigen Sättigung des Valerylens entspricht. Dieses Bromhydrobromat ist isomer mit dem einfach gebromten Amylenbromür.

Vergleicht man diese Eigenschaften mit denen des Allyls so ist nicht zu verkennen, dass zwischen beiden ein fast vollkommener Parallelismus existirt. Das Allyl, $C_{12}H_{10}$ nimmt 4 At. Br auf und liefert nach Würtz mit Jodwasserstoffsäure ein Mono- und ein Dihydriodat. Es ist daher nicht unmöglich, dass das Allyl das Glied der Reihe $C_{2n}H_{2n-2}$ ist, welches unmittelbar nach dem Valerylen folgen muss und es würden bei solcher Betrachtung dann alle die Anomalien fallen die sich ergeben, wenn man es als ein Carbür $\begin{Bmatrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{Bmatrix}$ ähnlich dem Methyl, Aethyl etc. betrachtet.

Digitized by Google

Sein Siedepunkt (59°) allein scheint etwas zu niedrig zu sein; eine directe Darstellung des Carbürs $C_{12}H_{10}$ aus bromirtem Hexylen würde übrigens, wenn sie möglich ist, Aufschluss darüber geben.

Hydrobromat des Valerylens. Wenn man Valerylen mit concentrirter wässriger Bromwasserstoffsäure schüttelt, so erhitzt sich das Gemenge und das Carbür färbt sich roth; setzt man dann Wasser zu, schüttelt das entstandene schwere Oel mit alkalischem Wasser, und unterwirft es der Destillation, so erhält man daraus zwei Producte.

Das erste, welches die grösste Menge bildet, geht gegen 112° über und ist Monohydrobromat, $C_{10}H_8.HBr$; es siedet etwas höher als das damit isomere bromirte Amylen $C_{10}H_9Br$ (115°), unterscheidet sich auch dadurch von demselben, dass es direct 2 Br bindet und damit eine Flüssigkeit, $C_{10}H_8\left.\begin{matrix}HBr\\Br_2\end{matrix}\right\}$, bildet, während das bromirte Amylen unter denselben Umständen einen krystallisirten isomeren Körper liefert, das bromirte Amylenbromür, $C_{10}H_9Br, Br_2$.

Das zweite Product siedet gegen 170—175°, es ist Dihydrobromat, $C_{10}H_8\left\{\begin{matrix}HBr\\HBr\end{matrix}\right\}$, flüssig und isomer mit Amylenbromür.

Bromüre des Valerylens. Das oben schon erwähnte Tetrabromür entsteht auch bei directem Zusammenbringen von Brom mit Valerylen neben dem Dibromür. Man verfährt bei Darstellung beider am besten so, dass man in eine kleine Menge durch Eis und Kochsalz gekühlten Valerylens tropfenweise Brom fallen lässt und mit dem Zusatz desselben aufhört, ehe Rothfärbung eintritt; dann setzt man eine neue Portion Valerylen zu und darauf wieder Brom u. s. f., so dass man also immer in Gegenwart einer grösseren Menge Valerylenbromür arbeitet, damit die sehr energische Reaction etwas gemässigt wird. Das entstehende sehr schwere Oel ist ein Gemenge von Di- und Tetrabromür in wechselnden Verhältnissen. Unterbricht man die Operation, sobald die Färbung nicht mehr augenblicklich erfolgt, so ist zum grössten Theil Dibromür gebildet; nach Verlauf einer genügend langen Zeit und im Dunkeln entsteht dagegen nur

Digitized by Google

Tetrabromür. Gleichzeitig entwickelt sich etwas Rauch von Bromwasserstoff in Folge einer secundären Reaction des Broms auf das Tetrabromür. Im Sonnenlichte ist die Umwandlung des Valerylens in Tetrabromür, $(C_{10}H_8)''''Br_4$, vollständig, nur sind dazu 1—2 Stunden mehr Zeit erforderlich; es entwickelt sich aber dann ziemlich viel BrH, und die gewaschene und getrocknete Flüssigkeit setzt dann nach längerer Zeit sehr wenig Krystalle des Derivates $(C_{10}H_7Br)''''Br_4$ ab.

Man kann demnach durch directe Wirkung von Brom auf Valerylen folgende 2 Verbindungen erhalten:

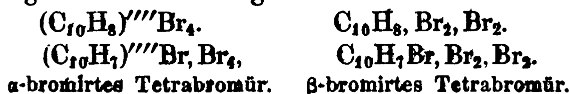
1) Ein Tetrabromür $(C_{10}H_8)''''Br_4$. Dasselbe ist selbst bei —10° flüssig, sehr schwer, dick, isomer mit zweifach gebromtem Amylenbromür, $C_{10}H_8Br_2, Br_2$, welches fest ist wie das einfach gebromte Amylenbromür.

2) Ein gebromtes Tetrabromür $(C_{10}H_7Br)''''Br_4(\alpha)$. Es bildet warzenförmige Krystalle, die aus rhombischen nach allen Richtungen sich kreuzenden Blättchen bestehen, ist ziemlich löslich in Aether, schmelzbar und ohne merkliche Zersetzung flüchtig.

Das Dibromür, $C_{10}H_8Br_2$, entsteht wie man aus dem auf p.417 beschriebenen Versuche sieht, durch directe Vereinigung der Bestandtheile nicht im Zustande der Reinheit; destillirt man aber Valerylenbromür, das so wenig als möglich Tetrabromür enthält, und sammelt das vor 200° Uebergehende, so giebt dieser Theil bei geeigneter Rectification eine zwischen 166 und 172° siedende Flüssigkeit, die genau die Zusammensetzung des Dibromürs hat. Dieselbe verbindet sich mit Brom, besonders im Sonnenlichte, energisch; es entsteht dabei ein flüssiges Tetrabromür, das aber nur, wenn man im Lichte gearbeitet hat, Krystalle eines bromirten Tetrabromürs (β) abscheidet, die von dem α-Tetrabromür verschieden sind. Sie verflüchtigen sich beim raschen Erhitzen bevor sie schmelzen und geben ein weisses krystallinisches Sublimat (α giebt eine Flüssigkeit) neben einer Spur kohligen Rücktand. Krystallform, Wirkung der Wärme und verschiedene Löslichkeit in Aether zeigen, dass beide bromirte Producte isomer sind. Es muss also auch zwei isomere Tetrabromüre geben, die wahrscheinlich auch isomer mit dem zweifach gebromten Amylenbromür sind, und deren

Digitized by Google

Existenz sich denken lässt, wenn man annimmt, dass das eine durch directe Fixation von Br_4 an $C_{10}H_8$, das andere dagegen durch allmähliche Aufnahme von 2 Br entsteht, wie folgende Formeln zeigen:



$(C_{10}H_8)''''Br_4$.	$C_{10}H_8, Br_2, Br_2$.
$(C_{10}H_7)''''Br, Br_4$,	$C_{10}H_7Br, Br_2, Br_2$.
α-bromirtes Tetrabromür.	β-bromirtes Tetrabromür.

LXXII.

Wirkung von Jod und Jodwasserstoffsäure auf Acetylen.

Von

Berthelot.

(Compt. rend. t. LVIII, p. 977.)

1) Das Jod und das Acetylen scheinen sich bei gewöhnlicher Temperatur selbst unter dem Einfluss des Sonnenlichtes nicht zu verbinden; erhitzt man aber beide Substanzen in einem verschlossenen Ballon auf 100° während 15—20 Stunden, so wird das Acetylen absorbirt und man erhält ein krystallisirtes Jodür, sehr ähnlich dem Aethylenjodür, gegen 70° schmelzbar und von der Formel $C_4H_2J_2$.

2) Gesättigte wässrige Jodwasserstofflösung absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur langsam Acetylen und bildet damit ein wässriges Dihydriodat, $C_4H_2 + 2.HJ = C_4H_4J_2$, flüchtig gegen 182° ohne merkliche Zersetzung. Es hat die doppelte Dichte des Wassers und entsteht, wie obige Gleichung zeigt, nach der allgemeinen und schon oft angewendeten Reaction der Wasserstoffsäuren auf die Kohlenwasserstoffe $C_{2n}H_{2n}$: $C_{2n}H_{2n} + HJ = C_{2n}H_{2n}, HJ$.

Das Acetylendihydriodat ist isomer mit dem Aethylenjodür und wird ohne Zweifel mit diesem isomere Derivate geben, d. h. einen zweiatomigen Alkohol, isomer mit dem

27*

Digitized by Google

Glykol und seinem Aether. Das Acetylendihydriodat ist viel beständiger als das Aethylenjodür, entgegen den in der einatomigen Reihe des Propylen, Amylen und ihrer Homologen gemachten Erfahrungen.

3) Das Jodür und Hydriodat des Acetylens geben bei Behandlung mit alkoholischer Kalilösung Acetylen. Ich erinnere daran, dass Reboul ähnliche Beobachtungen gemacht hat (s. vorstehende Abhandlung) bei Einwirkung von alkoholischem Kali auf die bromirten Derivate der oben erwähnten Gase.

4) Das Acetylen giebt beim Erhitzen auf 100° mit concentrirter Bromwasserstoffsäure eine gasförmige oder sehr flüchtige bromirte Vorbindung, welche gemischt mit dem überschüssigen Acetylen bleibt und wie dieses durch ammoniakalische Kupferchlorürlösung absorbirt wird. Sie ist wahrscheinlich ein Monohydrobromat, C_4H_3Br, isomer mit bromirtem Aethylen.

Eine ähnliche aber Chlor enthaltende Verbindung findet sich fast immer in dem Acetylen das aus Kupferacetylür bei Gegenwart von sehr viel Salzsäure dargestellt worden ist.

5) Diese Verbindungen erinnern an die verschiedenen Hydrochlorate des Terpentinöls, besonders an das Dihydrochlorat, $C_{20}H_{16}, 2.HCl$, und an das Monohydrochlorat, $C_{20}H_{16}, HCl$; sie sind ferner isomer mit einigen neuerlich von Würtz entdeckten Allylderivaten.

Die Beziehungen zwischen allen diesen Körpern und den Derivaten, welche leicht durch bekannte Methoden darzustellen wären, sind vergleichbar mit denen, welche ich vor längerer Zeit zwischen dem Trichlorhydrin, $C_6H_5Cl_3$, und dem Epidichlorhydrin, $C_6H_4Cl_2$, nachgewiesen habe, welche beide fähig sind denselben Alkohol, das Glycerin, bilden zu können; oder zwischen dem Propylenjodür, $C_6H_6Br_2$, und dem Allyljodwasserstoffäther, C_6H_5Br, welche zwei bestimmte Alkohole erzeugen können, von denen der eine zweiatomig, der andere einatomig ist.

6) Das Acetylen geht beim Erhitzen mit Chlorzink auf 240° in einen isomeren Körper über, der im Ansehen, Geruch und Consistenz an Gastheer erinnnert.

Digitized by Google

LXXIII.

Ueber die Oxydationsproducte des Amylenhydrats und über Isomerie der Alkohole.

Von

Würtz.

(Compt. rend. t. LVIII, p. 971.)

Wenn man Amylenhydrat mit einer mässig concentrirten Lösung von saurem chromsauren Kali schüttelt, so erwärmt sich das Gemenge, wird dunkelbraun und liefert bei der Destillation flüchtige Producte. Erhitzt man das Gemisch, um die Reaction zu beschleunigen, so wird es grün, während zu gleicher Zeit Kohlensäure entweicht. Das Destillat besteht aus einer wässrigen und aus einer auf dieser schwimmenden Schicht. Erstere für sich destillirt giebt merkliche Mengen Essigsäure, gemischt mit einer kleinen Portion einer höheren Säure, wahrscheinlich Propionsäure.

Die auf dem Wasser schwimmende unlösliche Flüssigkeit schied sich beim Behandeln mit concentrirter Lösung von Natronbisulfit in 2 Theile, der eine lösliche war ein Gemenge von Acetonen, der andere war unlöslich.

Aus letzterem kann man nach dem Trocknen mittelst Chlorcalcium drei Producte abscheiden.

Das erste siedet unter 50° und ist Amylen.

Das zweite siedet zwischen 93 und 98° und hat die Zusammensetzung des Butylenhydrats.

Das dritte siedet zwischen 102 und 110° und ist nicht angegriffenes Amylenhydrat.

Bei einem Versuche, in welchem 34 Grm. Amylenhydrat, das zwischen 102 und 110° überging, mit Lösung von 50 Grm. Kalibichromat und 55 Grm. Schwefelsäure behandelt wurden, erhielt man 15 Grm. einer in Kalibisulfit unlöslichen Flüssigkeit. Diese lieferte durch fractionirte Destillation 2 Grm. Amylen, nahe 4 Grm. einer bei 93—98° übergehenden und 5 Grm. einer noch später destillirenden

Digitized by Google

Flüssigkeit. Von letzterer vermuthete ich, dass sie Zusammensetzung und Siedepunkt des Butylenhydrats besitze, das in diesem Falle durch Oxydation des Amylenhydrats entstanden sein müsste, indem letzteres CH_2 verloren hätte. Diese Vermuthung bestätigte sich aber nicht.

Wenn man in der Kälte die erwähnte Lösung in Natronbisulfit mit trocknem kohlensauren Kali übersättigt und destillirt, so sammelt sich in der Vorlage eine wässrige und eine darauf schwimmende ätherische Flüssigkeit. Durch Zusatz von trocknem kohlensauren Kali zur wässrigen Flüssigkeit scheidet sich daraus eine neue Flüssigkeitsschicht ab, die ein Gemenge von Acetonen oder anderen ähnlichen Körpern ist, die zwischen 60—100° sieden. Ich habe daraus eine bei 57—59° destillirende Flüssigkeit abgeschieden, welche genau Geruch und Zusammensetzung des gewöhnlichen Acetons hatte, auch die Verbindung mit Natronbisulfit gab.

Ich muss bemerken, dass die Menge des durch Natronbisulfit ausgeschiedenen Products gering war; auch konnte ich kein über 60° siedendes anderes Aceton in reinem Zustand abscheiden, obwohl die Analyse und der Siedepunkt die Gegenwart eines solchen mit Sicherheit nachwiesen.

Sieht man also von der Kohlensäure und dem Butylenhydrat ab, so sind die hauptsächlichsten Oxydationsproducte des Amylenhydrats vorzüglich Essigsäure, dann eine kleine Menge Aceton und höhere Acetone.

Ich habe gefunden, dass das Amylen allein dieselben Producte liefert. Wenn man dasselbe während mehrer Tage mit einem sehr verdünnten Gemisch von Kalibichromat und Schwefelsäure erhitzt, so dass das Amylen immer wieder zurückfliessen kann, so beobachtet man die Bildung von viel Essigsäure und ein wenig Aceton. Um letzteres nachweisen zu können, muss man, weil es allmählich verschwinden würde, die Operation alle Tage unterbrechen, von dem Gemische etwas abdestilliren und dieses Destillat mit concentrirter Bisulfitlösung schütteln. Aus dem Bisulfit konnte ich eine sehr kleine Menge einer in Wasser in allen Verhältnissen löslichen Flüssigkeit abscheiden, die Siede-

Digitized by Google

punkt, Geruch und Zusammensetzung genau wie das Aceton hatte, auch die krystallinische Bisulfitverbindung gab.

Ich füge hinzu, dass der Versuch zwei Mal wiederholt wurde, und dass das Amylen bei 35° siedete und zwei Mal über Natrium rectificirt worden war.

Das Amylen liefert also beinahe dieselben Oxydationsproducte wie das Amylenhydrat.

Wanklyn und Erlenmeyer haben neuerdings (dies. Journ. LXXXIX, 428) gefunden, dass das Hexylenhydrat bei Oxydation mit Chromsäure einen Körper $C_6H_{12}O_2$ *), analog den Acetonen, und Buttersäure liefert; letztere bildet sich in Folge einer ähnlichen Spaltung wie sie Amylenhydrat und Amylen unter den gleichen Umständen erleiden. Wanklyn und Erlenmeyer glauben daraus schliessen zu können, dass die Isomerie zwischen den Alkoholen und den Pseudo-Alkoholen oder Kohlenwasserstoff-Hydraten tiefer begründet ist, als ich annehme. Ich theile diese Ansicht nicht. Erstens scheint es mir, dass eine solche Spaltung eines complexen Moleküls, mit Verlust an Kohlenstoff, unter dem Einfluss eines energisch oxydirenden Agens nichts weniger als eine ausserordentliche ist, und zweitens glaube ich, dass man daraus keinen meiner Hypothese über die fragliche Isomerie entgegengesetzten Schluss ziehen kann. Diese Hypothese scheint im Gegentheil durch die Thatsache bestätigt zu werden, dass sich das Amylenhydrat ebenso wie das Amylen selbst spaltet.

Schliesslich bemerke ich, dass ich, indem ich den von mir entdeckten Pseudo-Alkohol *Amylenhydrat* nannte, denselben keineswegs als eine binäre Verbindung von Amylen mit Wasser in dem Sinne der dualistischen Theorie betrachte, sondern die Isomerie zwischen Amylenhydrat und Amylalkohol in folgender Weise auffasse. In dem Amylalkohol sind 5 At. Kohlenstoff direct mit 11 At. Wasserstoff

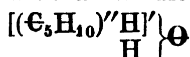
*) Auch Berthelot hat die Bildung von Aceton durch Oxydation seines Propylalkohols nachgewiesen.

Digitized by Google

verbunden; die zur Verbindung nothwendige zwölfte Einheit um C_5 zu sättigen wird durch ein zweiatomiges Sauerstoffatom geliefert, das gegenüber dem letzten Wasserstoffatom (typischer Wasserstoff) die Sättigung vollendet. Die Formeln $C_5H_{11}.OH$ oder $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O$ drücken diese Beziehungen vollständig aus.

Man kann annehmen, dass in dem Amylenhydrat das elfte Atom Wasserstoff weniger stark zurückgehalten wird als das entsprechende Atom in der Amylgruppe C_5H_{11}. Dieses elfte Atom ist dasjenige, welches die Jodwasserstoffsäure an das Amylen abgegeben hatte, indem es sich mit diesem verband: $C_5H_{10}.HJ$.

In dem Hydrat $C_5H_{10}.H(OH)$, wo die Gruppe OH das Jod der Jodwasserstoffsäure ersetzt, gehört dieses elfte Atom gewissermassen dem Radical an, es sättigt die Affinitäten eines gewissen Atoms Kohlenstoff. Da es sich aber ziemlich leicht abscheiden lässt, viel leichter als das der Gruppe Amyl entsprechende Wasserstoffatom, so ist es als wenn dieses elfte Atom Wasserstoff ganz zur Gruppe Amylen gehörte, das sich auf solche Weise als einatomig zeigt. Diese letzte Ansicht wird durch die Formel



$$\left.\begin{matrix}[(C_5H_{10})''H]'\\H\end{matrix}\right\}O$$

ausgedrückt, welche zeigt, dass das Amylenhydrat nicht eine sogenannte binäre Verbindung ist (das Wasser existirt darin nicht als solches), sondern dass sich sein Molekül sehr leicht in dem Sinne wie es der Name selbst anzeigt, trennen kann.

Digitized by Google

LXXIV.

Ueber das Diallyl und einige seiner Verbindungen.

Von

Ad. Würtz.

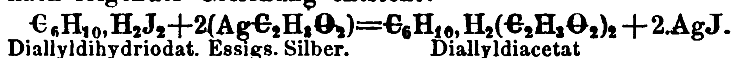
(Compt. rend. t. LVIII, p. 460, 904 u. 1087.)

Diallyldihydriodat. Das Allyl von Berthelot und de Luca bei Behandlung von Jodallyl, C_3H_5J, mit Natrium erhalten, hat bekanntlich die Formel $(C_3H_5)_2 = C_6H_{10}$. Wenn man es mit überschüssiger sehr concentrirter Jodwasserstoffsäure in verschlossenem Gefäss erhitzt, so verbindet es sich mit dieser; das Hauptproduct der Reaction ist ein Dihydriodat, C_6H_{10}, 2.HJ, welches nicht ohne Zersetzung flüchtig ist. Um dasselbe zu isoliren, entfärbt man die von der überschüssigen Jodwasserstoffsäure getrennte Flüssigkeit mit einer schwachen alkalischen Lauge, trocknet über Chlorcalcium und erhitzt in der Leere auf 130—140°. Der Rückstand ist das Dihydriodat in fast reinem Zustand, gefärbt durch etwas freies Jod. Dasselbe ist eine schwere in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die von Natrium unter Bildung von Jodnatrium, einem Gemenge von Kohlenwasserstoffen, worunter wahrscheinlich Allyl und Hexylen (es geht bei 55—71° über) und einer gewissen Menge Wasserstoff zersetzt wird.

Dieses Dihydriodat reagirt bei gewöhnlicher Temperatur auf essigsaures Silber, wodurch es sich dem von mir beschriebenen Amylenhydriodat anschliesst. Um die Reaction zu mässigen, muss man das essigsaure Silber in Aether vertheilen und das Dihydriodat in äquivalenter Menge zusetzen, nach 24 Stunden setzt man mehr Aether zu, filtrirt das Jodsilber ab und unterwirft die Flüssigkeit einer fractionirten Destillation. Dabei kann man folgende 4 verschiedene Producte nachweisen: Allyl oder besser Diallyl, C_6H_{10}, welches mit den letzten Portionen des Aethers übergeht, freie Essigsäure und zwei Acetate, das eine bei 155°,

Digitized by Google

das andere über 200° übergehend. Letzteres enthält ein dem Dihydriodat entsprechendes Diacetat des Diallyls, das nach folgender Gleichung entsteht:



$$C_6H_{10},H_2J_2 + 2(AgC_2H_3O_2) = C_6H_{10},H_2(C_2H_3O_2)_2 + 2.AgJ.$$

Diallyldihydriodat. Essigs. Silber. Diallyldiacetat

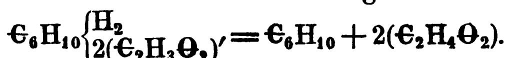
Das *Diallyldiacetat* bildet eine dicke farblose Flüssigkeit, welche etwas aromatisch riecht, unlöslich in Wasser ist und sich nicht merklich zersetzt, wenn man sie langsam auf 250° erhitzt. Spec. Gew. bei 0° = 1,009 und Siedepunkt 225—230°.

Die Analysen des bei 200—215° übergehenden Productes führten zur Formel:

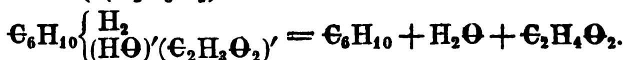


$$C_6H_{10}\begin{cases}H_2\\(HO)'(C_2H_3O_2)'\end{cases}$$

welche ein dem obigem Diacetat entsprechendes Monacetat darstellt. Das Diacetat enthält die Elemente des Diallyls plus denen zweier Moleküle Essigsäurehydrat, das Monacetat dagegen enthält die Elemente des Diallyls und die eines Moleküls Wasser und eines Mol. Essigsäure:



$$C_6H_{10}\begin{cases}H_2\\2(C_2H_3O_2)'\end{cases} = C_6H_{10} + 2(C_2H_4O_2).$$



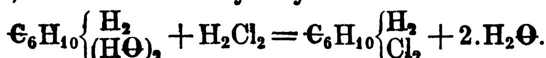
$$C_6H_{10}\begin{cases}H_2\\(HO)'(C_2H_3O_2)'\end{cases} = C_6H_{10} + H_2O + C_2H_4O_2.$$

Es existirt auch ein diesen zwei Acetaten entsprechendes Dihydrat, man erhält es bei vorsichtigem Zersetzen der Acetate mit trocknem Kali ganz ebenso wie ich das Amylglykol darstellte.

Gereinigt bildet dieses *Dihydrat* eine vollkommen farblose dicke syrupartige Flüssigkeit, von 0,9638 spec. Gew. bei 0°; es dehnt sich zwischen 0 und 65° stark aus; bei 65° ist das spec. Gew. 0,9202. Es siedet bei 212—215°, löst sich in Wasser, Alkohol und Aether und ist auffallend beständig, denn man kann dasselbe in Quecksilberdampf erhitzen, ohne dass es sich zersetzt. Die Zusammensetzung wird durch die Formel $C_6H_{14}O_2$, d. i. die des Hexylglykols, ausgedrückt. Ich glaube, dass zwischen dem neuen Körper und dem Hexylglykol dieselben Beziehungen der Isomerie existiren, wie ich sie zwischen dem Amylenhydrat und dem Amylalkohol nachgewiesen habe. Diese Vermuthung stützt

Digitized by Google

sich einestheils auf die Aehnlichkeit der Bildung und der Reactionen des Amylenhydriodat und des Diallyldihydriodat, andererseits auf folgende Versuche. Wenn man einen Strom Chlorwasserstoffgas in Dihydrat leitet, so erhitzt sich die dicke Flüssigkeit, indem sie sich schwach färbt, ohne aber augenblicklich ein neues Product abzuscheiden; erhitzt man dasselbe aber in verschlossenem Gefäss mit sehr concentrirter Chlorwasserstoffsäure, so scheidet sich bald eine Flüssigkeit ab, welche aus Diallyldihydrochlorat besteht:



$$C_6H_{10}\begin{cases}H_2\\(HO)_2\end{cases} + H_2Cl_2 = C_6H_{10}\begin{cases}H_2\\Cl_2\end{cases} + 2.H_2O.$$

Es siedet gegen 170—173°. Diese Reaction ist ähnlich der von HJ oder HCl auf Amylenhydrat, wobei augenblicklich Amylenhydriodat oder Hydrochlorat entsteht. Nun geben bekanntlich die Glykole bei Einwirkung von HCl die Chlorhydrine; man kann desshalb wohl annehmen, dass Amylendihydrat isomer mit Hexylglykol ist, eine Annahme, welche zur Gewissheit würde, wenn man das Hexylglykol aus dem Hexylen darstellen könnte. Die Existenz solcher mit den gewöhnlichen Glykolen isomerer Hydrate scheint mir eine interessante Thatsache zu sein.

Die Beziehungen der Verwandtschaft und Derivation der beschriebenen Verbindungen kann man durch folgende Formeln ausdrücken:

C_6H_{10}, Diallyl.

$C_6H_{10}\begin{cases}H_2\\J_2\end{cases}$, Diallyldihydriodat.

$C_6H_{10}\begin{cases}H_2\\2(C_2H_3O.O)'\end{cases}$, Diallyldiacetat.

$C_6H_{10}\begin{cases}H\\(HO)(C_2H_3O.O)'\end{cases}$, Diallylacetohydrat.

$C_6H_{10}\begin{cases}H_2\\2(HO)'\end{cases}$, Diallyldihydrat.

In diesen Formeln sind die Gruppen:

$(C_2H_3O.O)' = C_2H_4O_2 - H$ und $HO = H_2O - H$

einatomig und können folglich 1 Atom Jod ersetzen.

Ich bemerke, dass sich das Diallyl $(C_3H_5)_2$ in allen diesen Reactionen wie ein nicht gesättigter Kohlenwasserstoff, C_6H_{10}, aus der Reihe, C_nH_{2n-2} verhält. Er bedarf zu

Digitized by Google

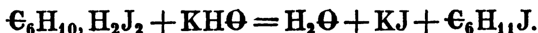
seiner Sättigung 2 Mol. HJ oder das Aeq. von 2 Mol. HJ und bildet damit Verbindungen, welche dem gesättigten Typus C_6H_{10+4x} angehören, in welchem x ein Element oder eine einatomige Gruppe vorstellt.

Aber das Diallyl kann sich auch mit 1 At. HJ oder dem Aeq. von 1 At. HJ verbinden und damit nicht gesättigte dem Typus C_6H_{10+2x} angehörige Verbindungen geben, die eine mit der beschriebenen zweiatomigen Reihe parallele einatomige Reihe bilden, und zu welcher z. B. Diallylmonohydriodat, Diallylmonacetat und Diallylmonohydrat gehören.

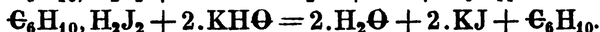
Das *Diallylmonohydriodat* bildet sich beim Destilliren des Products in der Leere, welches bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Diallyl entsteht; bis 130° erhitzt bleibt das Dihydriodat zurück, während unverbundenes Diallyl und das Monohydriodat übergehen. Man kann beide leicht durch fractionirte Destillation trennen, da letzteres unter gewöhnlichem Druck erst bei 164—166° siedet.

Es ist farblos, flüssig, hat bei 0° das spec. Gew. 1,497 und die Formel $C_6H_{11}J$.

Dieselbe Verbindung entsteht auch bei Behandlung des Dihydriodats mit alkoholischer Kalilösung. Das Gemisch erhitzt sich so, dass man abkühlen muss. Nach Abscheidung des Jodkalium fügt man Wasser zu und destillirt; es sammelt sich in der Vorlage eine jodhaltige Flüssigkeit, dichter als Wasser, die ein Gemenge ist von regenerirtem Diallyl, Monohydriodat und einer kleinen Menge einer jodhaltigen Flüssigkeit, die noch nicht bei 180° übergeht und wahrscheinlich Dihydriodat ist. Alkoholisches Kali spaltet daher in der Kälte das Dihydriodat wie folgende Gleichungen zeigen:



$$C_6H_{10}, H_2J_2 + KHO = H_2O + KJ + C_6H_{11}J.$$



$$C_6H_{10}, H_2J_2 + 2.KHO = 2.H_2O + 2.KJ + C_6H_{10}.$$

Diallylalkohol und *Diallyläther*. Als ich 19 Grm. Diallylmonohydriodat, das bei 160—170° siedete, auf eine äquivalente Menge feuchtes Silberoxyd wirken liess und nach 24 Stunden destillirte, schied sich in der Vorlage eine auf Wasser schwimmende Flüssigkeit ab, die nach dem Trocknen mit Chlorcalcium nunmehr bei 60—180° destillirte, und aus welcher 3 Producte abgeschieden werden konnten:

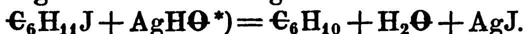
Digitized by Google

a) Eine Flüssigkeit, zwischen 60—70° siedend, welche nach ihrer Zusammensetzung ein Gemenge von Diallyl und und Hexylen zu sein scheint.

b) Eine Flüssigkeit, bei 130—140° siedend, welche die Zusammensetzung des Diallylmonohydrat, $C_6H_{12}O$, des Alkohols oder Pseudoalkohols der Reihe $C_nH_{2n}O$ hatte.

c) Eine Flüssigkeit, bei 180° siedend, welche der diesem Alkohol entsprechende Aether war, d. h. die Verbindung: $C_{12}H_{22}O = \left.\begin{matrix} C_6H_{11} \\ C_6H_{11} \end{matrix}\right\} O$.

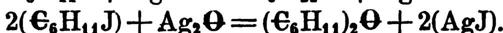
Die folgenden Gleichungen geben Rechenschaft über die Bildung dieser Verbindungen.



$$C_6H_{11}J + AgHO\text{*)} = C_6H_{10} + H_2O + AgJ.$$



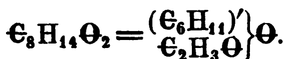
$$C_6H_{11}J + AgHO = C_6H_{12}O + AgJ.$$



$$2(C_6H_{11}J) + Ag_2O = (C_6H_{11})_2O + 2(AgJ).$$

Was das Hexylen anlangt, so entsteht dieses, wenn es sich bildet, in Folge einer secundären Reaction.

Diallylmonacetat. Ich habe schon erwähnt, dass sich bei Einwirkung von essigsaurem Silber auf Dihydriodat neben Diallyldiacetat auch Monacetat bildet, welches gegen 155° siedet. Es ist leicht durch Destillation von dem neben ihm entstehenden Allyl und Diacetat zu trennen und bildet eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, deren Dichte 0,912 ist, und welche die Formel hat:



$$C_8H_{14}O_2 = \left.\begin{matrix} (C_6H_{11})' \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O.$$

Es ist unlöslich in Wasser und wird beim Erwärmen mit concentrirter Kalilösung im Wasserbade kaum angegriffen; es wird aber zersetzt, wenn man es mehrere Mal mit gepulvertem Kali destillirt; dann entsteht essigsaures Kali und der Siedepunkt der Flüssigkeit sinkt bis ungefähr 135°. Das erhaltene Product hat die Formel $C_6H_{12}O$ und ist identisch mit dem Alkohol (oder Pseudo-Alkohol), welcher bei Einwirkung von Silberoxyd auf Monohydriodat entsteht.

Das Monacetat scheint sich nicht mit Essigsäure verbinden zu können, um Diacetat zu bilden. Ich habe beide

---

*) Statt $Ag_2O + H_2O$.

Digitized by Google

Körper während mehrerer Tage auf 140° erhitzt aber nur unverändertes Monacetat wieder erhalten.

Diallylmonohydrat. Das Dihydriodat reagirt langsam auf feuchtes Silberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur, sehr lebhaft aber, wenn man erhitzt. Bei allmählicher Verarbeitung von 200 Grm. Dihydriodat auf solche Weise konnte ich vier Körper als Reactionsproducte abscheiden:

a) Regenerirtes Diallyl, bei 60° siedend.

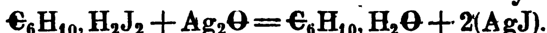
b) Eine Flüssigkeit bei 90—100° siedend von der Formel $C_6H_{12}O$.

c) Eine Flüssigkeit bei 130—140° siedend isomer mit der vorigen und identisch mit dem schon erwähnten Alkohol, der bei Zersetzung des Monacetats entsteht.

d) Eine Flüssigkeit gegen 180° siedend, welche wahrscheinlich der Aether dieses Alkohols ist.

Diese beiden letzten Producte sind identisch mit den bei Einwirkung von Silberoxyd auf Monohydriodat entstehenden, und es wird ihre Entstehung erklärlich, wenn man annimmt, dass ein Theil des Dihydriodats zu Anfang durch das Silberoxyd in Monohydriodat übergeführt wird.

Die unter b angeführte Flüssigkeit ist das Hauptproduct der Reaction. Sie entsteht durch Substitution eines Atom Sauerstoff an Stelle von 2 At. Jod im Dihydriodat:



$$C_6H_{10}, H_2J_2 + Ag_2O = C_6H_{10}, H_2O + 2(AgJ).$$

Nach dieser Art der Bildung ist es möglich, dass dieser Körper Diallylmonohydrat ist, er könnte aber eben so gut Hexylenoxyd, $C_6H_{12}O$ *), sein, oder ein damit homologer Körper, was durch spätere Versuche entschieden werden soll.

Wie dem auch sei, die bei Einwirkung von Silberoxyd auf Allyldihydriodat entstehende Flüssigkeit, welche ich provisorisch *Diallylmonohydrat* nennen will, riecht penetrant, siedet gereinigt bei 93—95° und hat bei 0° das spec. Gew. 0,836 und 3,5 Dampfdichte (berechnet 3,46).

Das Diallylmonohydrat ist unlöslich in Wasser, erhitzt

*) Dieser Körper ist noch nicht isolirt dargestellt worden. Man kann voraussetzen, dass sein Siedepunkt um 110° liegt; das Amylenoxyd siedet gegen 95°.

Digitized by Google

sich beim Mischen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure, trübt sich dann und scheidet Tropfen einer schweren Flüssigkeit ab, die durch Kali entfärbt und bei 100° in der Leere getrocknet beinahe die Zusammensetzung des Diallyldihydriodats hat.

Auch in das Diacetat konnte das Monohydrat übergeführt werden. Man erhitzte während 4 Tagen auf 120° ein Gemenge von 1 Vol. Monohydrat mit 2 Vol. wasserfreier Essigsäure, behandelte die Flüssigkeit mit Wasser und kohlensaurem Natron und destillirte das abgeschiedene unlösliche Product. Es ging anfangs unverändertes Hydrat über, dann stieg das Thermometer bis 200° und die letzten Tropfen des Destillats hatten die Zusammensetzung des Diacetats.

Es existiren demnach 2 Reihen von Diallylverbindungen; wir haben Di- und Monohydriodate, sowie entsprechende Acetate und Hydrate kennen gelernt. Diese 2 Reihen sind doppelt, und eben sowie die Verbindungen der zweiatomigen Diallylreihe isomer mit Hexylverbindungen sind, so scheinen auch in der einatomigen Reihe zwei isomere Hydrate vorhanden zu sein.

Umwandlung des Diallyls in Hexylen. Um das auf solche Weise entstehende Hexylen mit dem von Erlenmeyer und Wanklyn erhaltenen zu vergleichen stellte ich mir dasselbe in grösserer Menge dar. Ich behandelte zu dem Zwecke 80 Grm. Diallyldihydriodat mit einer gepulverten Legirung von 1 Th. Natrium und 2 Th. Zinn, der ich noch Natrium in kleinen Stücken und dann das Dihydriodat zusetzte und erhitzte das Ganze in einem Ballon, der mit einer durch Kältemischung gekühlten Vorlage versehen war.

Nach beendigter Operation wurde im Oelbade destillirt und das Product in einem verschlossenen Gefäss mit Natrium erhitzt. Als das Ganze nun abermals destillirt wurde, begann es bei 60° zu sieden, die Temperatur stieg aber rasch auf 68°. Ich sammelte etwa 6 Grm. eines zwischen 68 und 70° übergehenden Kohlenwasserstoffs.

Bei einer anderen Operation ging der erste Tropfen Flüssigkeit bei 68° über und zeigte genau die Zusammensetzung des Hexylens.

Digitized by Google

	68°.	68—70°.	C_6H_{12}.
C	85,4	85,6	85,7
H	14,6	14,2	14,3
	100	99,8	100

Die Dichte war 0,6937 bei 0°; die Dampfdichte 2,989; berechnet = 2,908. Nach Wanklyn und Erlenmeyer siedet das aus Mannit erhaltene Hexylen bei 68—70° und hat bei 0° das spec. Gew. 0,6986.

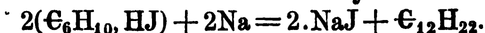
Das Hexylen verbindet sich energisch mit Brom; das entstandene Bromür zersetzt sich theilweise bei der Destillation. Durch Einwirkung desselben auf essigsaures Silber erhielt ich ein Diacetat, das bei Behandlung mit trocknem Kali eine kleine Menge Hexylglykol gab. Letzteres ging bei 205° über und schien mir identisch zu sein, sowohl mit dem gleichen Derivat aus Hexylen, das vom Mannit, als auch mit solchem, das aus Hexylchlorür, $C_6H_{13}Cl$, abstammt. Der Siedepunkt dieses Glykols liegt bei 205—210°, sein spec. Gew. ist 0,9669 und es ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Einige Grammen des durch Einwirkung von Natrium auf Allyldihydriodat erhaltenen Kohlenwasserstoffs wurden im Wasserbade mit concentrirter Jodwasserstoffsäure erhitzt. Es entstand eine Jodwasserstoffverbindung, die bei 165 bis 168° destillirte und bei der Analyse der Formel C_6H_{12} entsprechende Zahlen gab. Nach Wanklyn und Erlenmeyer liegt der Siedepunkt des aus JH und Hexylen entstehenden Hydriodat bei 165° und der des Jodürs oder der des Hydriodats das durch directe Reduction des Mannits mittelst Jodwasserstoffsäure entsteht bei 167,5°.

Man sieht, dass der beschriebene Kohlenwasserstoff die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Hexylens zeigt.

Neben Hexylen entstehen aber bei dieser Reaction noch ein oder mehrere andere Kohlenwasserstoffe von sehr hohem Siedepunkt. Sie wurden nach dem Erhitzen mit Natrium destillirt, wobei das Thermometer bis 200° stieg.

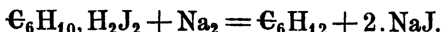
Dieses Gemenge enthält das Carbür $C_{12}H_{22}$, welches zwischen 190 und 200° überging; es entsteht durch Einwirkung von Natrium auf das Monohydriodat C_6H_{10}, HJ:



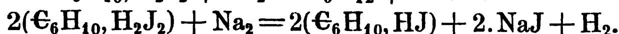
$$2(C_6H_{10}, HJ) + 2Na = 2.NaJ + C_{12}H_{22}.$$

Digitized by Google

Das Monohydriodat aber selbst entsteht durch Wirkung des Natrium auf das Dihydriodat; es ist diess eine complexe Einwirkung, die durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden kann:



$$\text{Є}_6H_{10}, H_2J_2 + Na_2 = \text{Є}_6H_{12} + 2.NaJ.$$



$$2(\text{Є}_6H_{10}, H_2J_2) + Na_2 = 2(\text{Є}_6H_{10}, HJ) + 2.NaJ + H_2.$$

Schliesslich bemerke ich noch, dass die Umbildung des Diallyls in Hexylen meine schon ausgesprochene Ansicht bestärkt, dass das Diallyl sich wie ein Kohlenwasserstoff der nicht gesättigten Reihe Є_nH_{2n-2} verhält, deren erstes Glied das Acetylen ist.

LXXV.

Ueber Bestimmung des Weinsteins, der Weinsäure und des Kali in den Weinen.

Bei ihren Untersuchungen über die in den Weinen enthaltenen Säuren haben Berthelot und A. de Fleurieu (Compt. rend. t. LVII, p. 394) einige einfache Methoden gefunden, die in der Ueberschrift genannten Verbindungen quantitativ zu bestimmen.

Man nimmt 10 C.C. Wein und bringt sie mit 50 C.C. einer Mischung von Alkohol und Aether zu gleichem Volum in einem Kolben, rührt um und lässt das Ganze bedeckt 24 Stunden in gewöhnlicher Wärme stehen. Nach dieser Zeit findet sich der Weinstein an den Wänden des Kolbens ausgeschieden, während die Säuren, das Wasser und der Rest der im Weine enthaltenen organischen Stoffe in der ätherisch-alkoholischen Lösung sind, in welcher ausserdem aber auch noch 2 Milligrm. Weinstein gelöst sich befinden. Man decantirt die Lösung, wäscht den Weinstein mit Alkohol und Aether auf einem kleinen Filter aus, bringt dieses dann sammt seinen Inhalt in eine Schale, erwärmt mit Wasser und titrirt mit Barytlösung.

Digitized by Google

Die Verf. haben sich von der Genauigkeit der Methode dadurch überzeugt, dass sie 10 p.C. einer wässrigen Weinsteinlösung zu 100 Alkohol setzten, die Flüssigkeit einige Tage der Ruhe überliessen und sie dann titrirten; sie ist vergleichbar mit den meisten Weinen und enthält ungefähr 3 Grm. Weinstein im Liter. Das Barytwasser war so gestellt, dass ungefähr 10 C.C. dieser Lösung 50 C.C. Barytwasser erforderten

Diess Verfahren ist auch bei Flüssigkeiten anwendbar, welche überschüssige Weinsäure oder kleine Mengen anderer organischer Säuren enthalten; es giebt selbst noch annähernde Werthe beim Vorhandensein einer ziemlichen Menge fremder organischer Säuren, wird aber unbrauchbar, wenn diese Menge sehr gross ist. Bei der weiter unten zu besprechenden Bestimmung des Kali wird von Fällen dieser Art, die aber bei Weinen nur ausnahmsweise vorkommen, die Rede sein.

Die Untersuchung verschiedener Weine nach diesem Verfahren ergab folgende Resultate:

1) In gewissen Weinen ist die in Lösung befindliche Menge Weinstein genau so gross wie in einer gesättigten Weinsteinlösung, die eben so viel Wasser und Alkohol als der Wein enthält. Diese Thatsache ist namentlich bei folgenden Weinen festgestellt worden, bei welchen der sämmtliche Säuregehalt ungefähr das 6fache von dem des Weinsteins war: Formichon 1860 und 1862 (3 Grm. im Liter). Es ist diess eine vorzügliche Controle für die Methode, da diese Weine keine freie Weinsäure oder andere organische Säuren im freien Zustande enthalten.

2) In den meisten Fällen ist die Menge des Weinsteins geringer als in einer gesättigten Lösung. Die Differenz steigt bis zur Hälfte in Formichon 1859, in Savigny 1860, in Medoc 1858 und in gewöhnlichem Montpellier. Savigny 1859 und Saint-Emilion 1857 enthalten fast nur $\frac{1}{3}$ der zur Sättigung nöthigen Weinsteinmenge. Die geringste Quantität fand sich in Savigny 1861 (weniger als 1 Grm. im Liter) und in Sautenay 1858 ($\frac{1}{2}$ Grm. im Liter), welcher in beginnender Veränderung und mehrmals geklärt worden war.

Digitized by Google

In keinem Falle wurde mehr Weinstein gefunden als einer gesättigten Lösung entspricht.

Es existirt keine Beziehung zwischen der Menge des Weinsteins im Weine und seinem Totalsäuregehalte; so betrug in Formichon 1859 und 1862, welcher dieselbe Menge Säure und Alkohol enthielt, die Menge des Weinsteins in dem jüngeren, das Doppelte von der in dem älteren.

Diese Thatsache ist wichtig, denn sie zeigt, dass die Schwankungen nicht bedingt werden durch eine Zersetzung welche der Weinstein durch die im Wein enthaltenen freien Säuren erleidet.

Es zeigte auch Formichon 1857 während 3 Jahren in einer Flasche und in einem zugeschmolzenen Ballon aufbewahrt in beiden Fällen keine Veränderung im Weinsteingehalte.

Die beschriebene Methode eignet sich aber auch zur annähernden Bestimmung der Gesammtmenge der Weinsäure und des Kali in den Weinen.

1) Man nimmt eine verdünnte Weinsäurelösung, theilt sie in zwei gleiche Theile, neutralisirt den einen genau mit Kali und setzt ihn dem anderen zu; darauf fällt man durch Zusatz des erwähnten Gemisches von Alkohol und Aether sämmtliche Weinsäure in Form von Weinstein aus (es bleiben kaum Spuren von Weinstein gelöst). Man kann der Flüssigkeit kleine Mengen anderer organischer Säuren zusetzen ohne das Resultat merklich zu ändern.

2) Um nun zu sehen, ob ein Wein ausser Weinstein auch freie Weinsäure enthält, misst man von dem Wein 50 C.C. ab, sättigt davon 10 C.C. mit Kali und setzt die 40 C.C. Rest zu. Zu $\frac{1}{5}$ dieser Flüssigkeit setzt man alsdann 50 C.C. des Alkohol-Aethergemisches; enthält nun der Wein freie Weinsäure, so ist der entsprechende Niederschlag reichlicher als in der ursprünglichen Flüssigkeit. Der Ueberschuss der Säure des Niederschlags entspricht fast genau der Hälfte der im Weine enthaltenen freien Weinsäure. Dieses Verfahren zeigte sich bei allen von uns analysirten Weinen anwendbar, weil ihr Gesammtsäuregehalt viel grösser war als der, welcher dem Weinstein entspricht, welchen sie enthalten. Das Nebeneinandervorhandensein von neu-

Digitized by Google

tralem weinsauren Kali und einer organischen Säure ist nicht möglich; denn fügt man zu einer Lösung von Weinstein eine Spur Essigsäure oder eine andere Säure und behandelt dann mit Alkohol-Aether, so erhält man allemal einen Niederschlag von Weinstein.

Andererseits haben wir uns von der Genauigkeit der Methode dadurch überzeugt, dass wir zu Wein von Formichon kleine Mengen Weinsäure setzten und diese stets im Niederschlag wiederfanden.

3) Die Anwendung dieses Verfahrens bei verschiedenen Weinen zeigte, dass die meisten derselben keine freie Weinsäure enthalten, so z. B. Formichon 1860, 1861, 1862; Savigny 1859, 1860, 1861 gefroren; Savigny 1862 (roth und weiss); gewöhnlicher Montpellier; Medoc 1858; Saint-Emilion 1857.

In wenigen Fällen gab Zusatz von Kali eine Vermehrung des Niederschlags, so bei Formichon 1858 und Brouilly 1858 (freie Säure gleich der Hälfte der im Weinstein enthaltenen) sowie Formichon 1859. In letzterem Wein betrug die freie Weinsäure das Doppelte von der im Weinstein enthaltenen und zwar 2,2 Grm. im Liter; die Totalmenge der Weinsäure war 3,3 Grm. Es ist diess der grösste Weinsäuregehalt, den wir in einem Wein fanden; die geringste Menge (0,4 Grm.) fanden wir in umgeschlagenem Sautenay 1858. In den meisten Fällen ist das Gewicht der sämmtlichen Weinsäure durch das des Weinsteins bekannt, von dem es $\frac{4}{5}$ ausmacht.

Diese Abwesenheit von freier Weinsäure in den meisten untersuchten Weinen ist eine sehr wichtige Thatsache, denn der Säuregehalt des Weinsteins repräsentirt nur eine geringe Menge ihres Gesammtsäuregehaltes. In Formichon 1858 war z. B. die sämmtliche Säure äquivalent*) mit 7,4 Grm. Weinsäure pro Liter, während die im Weinstein enthaltene 1,1 Grm. und die freie Weinsäure 0,5 Grm. betrug; es waren mithin andere Säuren vorhanden, deren Menge 5,8 Grm. Weinsäure äquivalent ist, von welcher nach Pasteur höchstens 1,5 Grm. auf Rechnung der Bernsteinsäure und

*) Zu dieser Säuremenge rechnen wir die Kohlensäure nicht.

Digitized by Google

einige Decigramme nach Béchamp auf Essigsäure kommen. Es bleibt dann immer noch eine ungefähr 4 Grm. äquivalente Säuremenge, welche durch fixe wenig oder kaum bekannte Säuren repräsentirt wird. Zu dieser Zahl muss noch das Gewicht der mit den Basen im Weine verbundenen Säuren zugerechnet werden. Man sieht also wie viel noch beim Studium des Weins zu untersuchen übrig bleibt.

LXXVI.

Notizen.

1) Ein neues Meteoreisen.

In der Nähe von Obernkirchen (Schaumburg) hat sich 15 Fuss unter der Oberfläche ein Stück Meteoreisen von etwa 82 Pfund Gewicht vorgefunden, welches seiner starken Oxydschicht zufolge schon vor langer Zeit gefallen zu sein scheint.

Das Eisen bildet nach Wöhler und Wicke (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXIX, 121) eine unregelmässig vierseitige Pyramide, die an einem Ende in einen schmalen Grat ausgeht. Ueberall schwitzen Tropfen von Eisenchlorür und Nickelchlorür aus. Die Verf. geben Abbildungen der Masse und eines kleinen geätzten Stücks, welches die Widmanstätt'schen Figuren sehr reichlich zeigt, das Eisen ist passiv, von 7,12 spec. Gew. und besteht aus:

Eisen	90,95
Nickel (Kobalt)	8,01
Phosphor	0,64
Chrom	Spuren

Digitized by Google

2) Verfahren um Kupfer zu bronciren und zu färben.

(Aus dem Monit. scientif.)

Das Verfahren besteht darin, Gegenstände von Kupfer oder aus Kupferlegirungen mit einer Auflösung von Platinchlorid zu überziehen, wodurch sich eine dünne Schicht Platin auf denselben niederschlägt und ihnen eine bronceartige oder hell stahlfarbige Nüance ertheilt, — oder wenigstens einen grauen Ton, dessen Intensität von der Beschaffenheit der Oberfläche des behandelten Objects abhängt. Wenn man den Gegenstand vor der Behandlung mit Platinchlorid brünirt, so nimmt er eine blaue oder dunkelstahlartige Färbung an, die nach der Dauer der Einwirkung und der Höhe der Temperatur der angewandten Lösung variirt.

Um nach diesem Verfahren zu arbeiten, bereitet man eine verdünnte Lösung von Platinchlorid, indem man festes Salz oder concentrirte Lösung in kochendem destillirten Wasser löst, so dass 1 Theil metallisches Platin in 3350 Th. Lösung enthalten ist.

Gleichzeitig bereitet man eine stärkere Auflösung und erwärmt sie auf 45° C.

Die zu broncirenden oder zu färbenden Gegenstände werden an einem Kupferdrahte aufgehängt oder in einen Korb gelegt, und nachdem sie vorher einige Secunden in eine Lösung von saurem weinsauren Kali, die 6 Grm. Salz auf das Liter enthält, eingetaucht und darauf mit reinem Wasser gut abgewaschen sind, — sofort in die kochende schwache Platinlösung eingesenkt, worin sie bei aufmerksamer Beobachtung fortwährend bewegt werden.

Sobald man eine merkliche Veränderung der Farbe wahrnimmt, bringt man die Gegenstände aus der verdünnten kochenden in die stärkere, 45° C. warme Lösung von Platinchlorid, worin man sie unter fortwährender Bewegung so lange belässt, bis sie den gewünschten Farbenton angenommen haben.

Dann werden sie herausgenommen, zwei bis drei Mal abgewaschen und in warmer Holzasche getrocknet.

Digitized by Google

Je nach der Dauer der Behandlung kann man eine grosse Verschiedenheit in der Färbung erzielen.

Wenn man nur einzelne Theile von Gegenständen bronciren will, so überzieht man sie vorher mit Firniss oder vergoldet sie und entfernt dann an den zu broncirenden Stellen diesen Ueberzug wieder.

Letzteres Verfahren eignet sich besonders für Schmucksachen oder solche Verzierungen bei denen Reliefs broncirt werden sollen, während der Grund dunkel bleibt.

---

3) Ueber Polysulfurete und ein Sulfosalz des Kupfers.

Der aus dem unterschwefligsauren Kupferoxydul-Natron-Ammoniak (s. dies. Journ. XC, 127) erhaltene gelbe Niederschlag, der sich in Ammoniumpolysulfuret löst, liefert nach Peltzer (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXVIII, 1801) ein Polysulfuret des Kupfers, welches aber nicht das einzige dieses Metalls ist. Nach dem Verf. giebt es braune und gelbe Kupferpolysulfurete, deren Existenz schon Berzelius in seinem Lehrbuch angeführt hat, Schiff ebenfalls muthmaasst, die aber noch kein Experimentator rein und zur Analyse geeignet dargestellt hat, da sie sich sehr leicht zersetzen.

Wenn man eine verdünnte ammoniakalische Kupfervitriollösung in eine concentrirte von Ammoniumpolysulfuret tröpfelt, so lösen sich die anfangs entstehenden Niederschläge wieder auf und zwar sind sie successiv hellbraun, dann gelb, orangefarbig, grün bronzeschillernd und braun.

Dem Verf. ist es gelungen, aus dem oben erwähnten gelben unterschwefligsauren Doppelsalz durch Lösen in Mehrfach-Schwefelammon ein Sulfosalz des Kupfers in granatrothen concentrisch gruppirten Nadeln zu erhalten, welche sich auch aus verdünnter ammoniakalischer Kupfervitriollösung, die in Mehrfach-Schwefelammon bis zur beginnenden Fällung eingetragen ist, unter Luftabschluss abscheidet. Das Salz ist sehr leicht zersetzlich und stets mit freiem Schwefel verunreinigt, der sich nicht durch Lösungsmittel ausziehen lässt. Es löst sich etwas in Ammoniak und koh-

Digitized by Google

lensaurem Natron mit gelber Farbe, auch in absolutem Alkohol, nicht in Aether; verdünnte Säuren zersetzen es unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung rothbraunen bis schwarzbraunen Schwefelkupfers ohne Schwefel (?).

Die Analyse gab natürlich schwankende Resultate, der Verf. glaubt aber als wahrscheinlichste Formel dafür $NH_4S(CuS_3)_2$ geben zu können.

---

4) Kohlensaures Kali-Natron.

Ein Doppelsalz von der Zusammensetzung $\dot{K}\ddot{C} + \dot{N}a\ddot{C} + 12\dot{H}$ erhielt v. Fehling (Ann. der Chem. u. Pharm. CXXX, 247) aus der Salpeterfabrik von Unger in Pforzheim und aus der Blutlaugensalzfabrik von Hochstetter in Brünn. Dasselbe bildete grosse monoklinische Krystalle, welche A. Knop mit dem Anlegegoniometer gemessen. Die Salpeterfabrik verarbeitet Chilisalpeter mit Potasche, die aus Schlempe der Runkelrübenmelasse erzeugt wird, und die Blutlaugensalzfabrik gewann das Salz aus den Mutterlaugen.

Das Doppelsalz löst sich leicht in Wasser, kann aber daraus nicht umkrystallisirt werden. Es verwittert in trockner Luft, schmilzt im Krystallwasser, verliert bei 100^0 bis auf $\frac{1}{2}$ p.C. alles Wasser und zieht an nicht zu feuchter Luft nicht merklich Wasser an.

---

5) Zusammensetzung des Cystins.

Die Analyse des Cystins, dessen Formel nach Thaulow $C_6H_6NS_2O_4$ Gmelin in $C_6H_7NS_2O_4$ umgeändert hat, ist von Grote (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXX, 206) wiederholt worden.

Die aus der Lösung in Ammoniak ausgeschiedenen Krystalltafeln hatten die Zusammensetzung:

Digitized by Google

		Berechnet.	nach Thaulow.	nach Marchand.
C	30,07	27,75	30,01	—
H	5,83	5,78	5,10	—
N	—	11,57	11,00	11,88
S	26,60	26,45	25,51	25,55
O	—	26,45	—	—

Thaulow und Marchand müssen demnach bei ihren Analysen Verlust an Schwefel erlitten haben.

---

6) Umwandlung der salicyligen Säure in Saligenin.

Die mancherlei Aehnlichkeit der salicyligen Säure mit den Aldehyden veranlasste A. Reinecke und F. Beilstein (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXVIII, 179) zu einem Reductionsversuch mit derselben. Mit etwas Wasser übergossene salicylige Säure, welche mit Natriumamalgam vermischt war, verwandelte sich in wenigen Tagen ohne merkliche Wasserstoffentwickelung in Saligenin, welches aus der mit Schwefelsäure neutralisirten und zur Trockne gedampften Masse mittelst Alkohol ausgezogen wurde.

Das Saligenin krystallirte in weissen Blättchen; die sich in siedendem Wasser lösten und Eisenchlorid blau färbten, bei 100° allmählich sublimirten, kurz alle Eigenschaften und auch die Zusammensetzung des Saligenins besassen.

Der chemische Vorgang ist demnach einfache Aufnahme von 2 Aeq. Wasserstoff $C_{14}H_6O_4 + H_2 = C_{16}H_8O_4$.

---

7) Reduction der Nitroverbindungen.

Die Methode, welche Beilstein und Wilbrand auf der Reduction der Nitrobenzoësäure anwandten (s. d. Journ. XCII, 342), nämlich mittelst Zinn und Salzsäure, welche überdiess schon früher Roussin an der Pikrinsäure erprobt hat, ist von F. Beilstein auf einige andere Nitroverbindungen stets mit demselben Erfolge angewendet worden und sie hat sich als die kräftigste, alles NO_4 durch NH_2

Digitized by Google

ersetzende Reductionsmethode in allen Fällen bewährt (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXX, 243).

Die *Nitrosalicylsäure* lieferte Krystalle von salzsaurer Amidosalicylsäure, $C_{14}H_5(NH_2)O_6$, das *Binitrotoluol* solche von salzsaurem Toluylen-Diamin, aus welchem durch Kali die freie Base mit allen von Hofmann beschriebenen Eigenschaften gewonnen wurde. Die *Pikrinsäure* verwandelte sich in ein Doppelsalz von salzsaurem Pikramin mit Zinnchlorür $C_{12}H_3(NH_2)_3 . 3 . HCl + 2 . SnCl$.

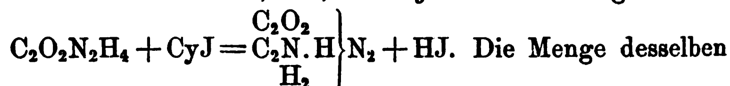
Bei der Anwendung des Zinns und Salzsäure ist es empfehlenswerth, nicht zu grosse Mengen auf einmal zu nehmen und in hinlänglich geräumigen Gefässen zu arbeiten, weil die Reaction sehr heftig ist.

Das gelöste Zinn entfernt man, wo thunlich, durch Sodalösung, sonst in dem verdampften Product nach Wiederauflösung und Verdünnung desselben durch Schwefelwasserstoff.

---

8) Ueber Cyancarbamid und Dicyansäure.

Der Harnstoff wird durch Jodcyan bei 140—150° im zugeschmolzenen Rohr nach Dr. Poensgen (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXVIII, 339) in *Cyancarbamid* umgewandelt



$$C_2O_2N_2H_4 + CyJ = \left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2N.H \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 + HJ.$$

Die Menge desselben ist aber sehr unbedeutend, etwa 16 p.C. des angewandten Harnstoffs, und es müssen eine Anzahl Nebenproducte entstehen, worüber der Verf. noch Untersuchungen anstellen wird.

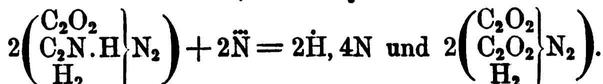
Der Cyanharnstoff ist ein amorphes hellgelbes voluminöses Pulver, welches im Wasser fast unlöslich, in concentrirten Säuren und Alkalien leicht löslich ist, aber beim längeren Kochen mit Alkalien oder deren Carbonaten sich in Ammoniak und Kohlensäure zerlegt.

Im zugeschmolzenen Rohr mit Barytwasser auf 140° erhitzt zerfällt er in Ammoniak, kohlensauren Baryt und dicyansauren Baryt (s. unten).

Erst in der Glühhitze sublimirt das Cyancarbamid.

Digitized by Google

Dicyansäure. Wenn der Cyanharnstoff in warmem Wasser suspendirt mit salpetriger Säure bis zur Lösung behandelt wird, zersetzt er sich unter Entwickelung von Stickstoff in eine neue Säure, die Dicyansäure:



$$2\left(\left.\begin{matrix}C_2O_2\\C_2N.H\\H_2\end{matrix}\right\}N_2\right)+2\dddot{N}=2\dot{H},4N \text{ und } 2\left(\left.\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2\right).$$

Diese Säure bildet seideglänzende hellgelbe, monoklinische Krystalle, $\left.\begin{matrix}C_4N_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4+3\dot{H}$, welche an trockner Luft verwittern, in kochendem Wasser ebenfalls ihr Krystallwasser verlieren, in kaltem Wasser sich schwer, in Sauerstoffsäuren sehr leicht ohne Zersetzung lösen. Mit Salzsäure befeuchtet färben sie sich grün und aus der wässrigen Lösung scheiden sich dann grüne flittrige Massen aus.

Beim Erhitzen verwandelt sich die Dicyansäure bei etwa derselben Temperatur wie die Cyanursäure in Cyansäurehydrat. Mit Alkalien zerfällt sie in Kohlensäure und Wasser.

Sie ist zweibasig und bildet mit den Alkalien und Erden nur saure Salze, die leicht in Wasser sich lösen. Das Ammoniaksalz krystallisirt.

Das *saure Barytsalz*, $C_4N_2HBaO_4+\dot{H}$, scheidet sich in monoklinischen verwachsenen Blättern aus und bildet sich auch (s. oben) bei Behandlung des Cyanharnstoffs mit Barythydrat. Es löst sich leicht in Säuren, schwer in Wasser.

Das *Silbersalz,* welches bei Zusatz von Silbernitrat zur neutralen Lösung des Ammoniaksalzes als weisses amorphes unlösliches Pulver fällt, ist ein saures Salz, $C_4N_2HAgO_4$. Wenn man aber die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung genau mit Ammoniak neutralisirt, fällt das amorphe neutrale Salz $C_4N_2Ag_2O_4$.

Das Aethyloxydsalz ist dickflüssig.

---

9) Die Reinigung arsenhaltiger Schwefelsäure.

Die Einwände, welche Bussy und Buignet und Bloxam (s. dies. Journ. LXXXIX, 241) gegen seine Me-

Digitized by Google

thode, die Schwefelsäure von Arsen zu befreien, gemacht haben, beleuchtet A. Buchner (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXX, 249) und kommt zu dem Resultat, dass jene Chemiker mit Schwefelsäure gearbeitet haben, welche nicht arsenige, sondern Arsensäure enthielt. Dass die letztere nicht durch Chlorwasserstoff zu entfernen ist, versteht sich nach den bekannten Versuchen H. Rose's von selbst, denen die von Fresenius und Babo und Souchay zur Bestätigung dienen. Ist aber Arsen als arsenige Säure vorhanden, so, behauptet der Verf., ist die Reinigung durch Chlorwasserstoff, absolut vollständig.

Da es nun oft vorzukommen scheine, dass die Schwefelsäure Arsensäure enthalte, so empfiehlt er bei seinem Verfahren gleichzeitig Kohle neben dem Chlorwasserstoff anzuwenden, wodurch eine Reduction der Arsensäure zu arseniger Säure leicht vor sich geht.

---

10) Umwandlung des coagulirten Albumin und Caseïn in lösliches und durch Wärme coagulirbares Albumin.

Von P. Schützenberger.

(Compt. rend. t. LVIII, p. 86.)

Viele Chemiker, unter anderen Scherer, Lieberkühn, Wittich betrachten das reine Albumin als ganz unlöslich in Wasser und schreiben die Löslichkeit des natürlichen Products dem Einfluss fremder Stoffe bei, mit welchen dasselbe gemischt oder verbunden ist (Alkalien, Säuren oder Salze). Es ist leicht, Lösungen zu bereiten, welche Verbindungen des unlöslichen Albumin mit Säuren oder Alkalien enthalten; diese Flüssigkeiten gerinnen aber nicht in der Wärme, und ich glaube sagen zu können, dass es noch nicht gelungen ist, das coagulirte Albumin so zu lösen, dass es wieder wie das Hühnereiweiss und Blutalbumin die Eigenschaft erhält, durch Wärme in eine allotropische unlösliche Modification überzugehen. Ich habe in dieser Richtung folgende Versuche gemacht.

Digitized by Google

Reines coagulirtes Albumin, nach Lieberkühn's Methode bereitet, wurde in so wenig Kali als möglich gelöst, dann die Lösung, um den anfangs entstehenden Niederschlag zu lösen, mit Essigsäure versetzt und nun der Dialyse unterworfen. Die Diffusion ging sehr gut vor sich und wurde unterbrochen, wenn sowohl die innere als die äussere Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirte. Die innere Flüssigkeit, welche anfangs klar war, hatte nun ein sehr schwach opalartiges Ansehen und wurde durch Salpetersäure und andere Mineralsäuren in Flocken gefällt. Trotz dieser Aehnlichkeit mit natürlicher Albuminlösung zeigte sie aber doch grosse Verschiedenheit davon; so wurde sie z. B. durch Zusatz sehr kleiner Mengen eines Alkali oder eines neutralen Salzes coagulirt. Ich füge indess hinzu, dass letztere Erscheinung, wenn auch weniger gut, das nicht coagulirte, filtrirte Hühnereiweiss ebenfalls zeigt, wenn man es mit Essigsäure angesäuert der Dialyse unterwirft.

Lösungen von salzsaurem Caseïn geben bei der Dialyse ganz ähnliche Erscheinungen; die Flüssigkeit gerinnt in der Wärme und durch Mineralsäuren, wird von Essigsäure nicht gefällt und ist nach dem Filtriren vollständig klar. Diess Resultat unterstützt die Ansicht von Scherer u. A., welche das Caseïn der Milch wie ein Alkalialbuminat betrachten.

---

11) Ueber die Aether des Terpins.

Um zu untersuchen, in welcher Beziehung das Terpin zu den Alkoholen steht, hat Oppenheim (Compt. rend. t. LVII, p. 399) in Würtz' Laboratorio das Verhalten desselben zu Sauerstoffsäuren näher geprüft.

Es ist bekannt, dass das Chlorbenzoyl mit dem Terpin einfache und condensirte Kohlenwasserstoffe giebt, und dass die Chlor-, Brom- und Jodverbindung des Terpins bei Behandlung mit Silberoxyd Terpinol*) liefert.

Wird Terpin mit verdünnter Essigsäure erhitzt, so löst

*) Dies. Journ. LXXXIX, 254.

Digitized by Google

es sich ohne sich umzubilden in Terpinol und krystallisirt beim Erkalten in schönen Nadeln; die concentrirte Essigsäure giebt damit wieder den Kohlenwasserstoff, wie schon Berthelot gezeigt hat, und Buttersäure wirkt nur bei 200° darauf ein, indem es gleichfalls Terpinol bildet.

Wenn dagegen Essigsäureanhydrid mit wasserfreiem Terpin zusammengebracht wird, so erhält man ein anderes Resultat; beim Erhitzen unter 160° oder während langer Zeit bei noch geringerer Temperatur erhält man zuerst allerdings Terpinol und bei weiterem Erhitzen Kohlenwasserstoffe; unter geeigneten Vorsichtsmaassregeln liefert diese Methode aber mehr oder weniger bedeutende Mengen Terpinmonacetat.

Man bringt zur Darstellung desselben gleiche Aequivalente der beiden Substanzen in einen Ballon, schmilzt diesen zu und erhitzt ihn auf 140°. Von Zeit zu Zeit öffnet man denselben, nimmt einige Tropfen der Flüssigkeit heraus und mischt diese mit Wasser, scheidet dieses noch bedeutende Mengen von Terpinkystallen ab, so erhitzt man weiter, ist die Menge dieser Krystalle aber gering, so unterbricht man die Operation. Im Allgemeinen muss man 30—40 Stunden erhitzen. Man lässt die Flüssigkeit erkalten, um das gelöste Terpin abzuscheiden, wäscht mit Wasser und mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron, trocknet über Chlorcalcium und unterwirft das Product der Analyse. Manchmal ist dasselbe ziemlich reines Acetat, öfters muss es durch fractionirte Destillation in der Leere erst gereinigt werden. Das entstandene Acetat destillirt zu Anfang; gegen das Ende oder in der Mitte der Operation destilliren je nach ihrer Condensation die Substanzen, mit denen es gemischt ist. Die folgenden Analysen sind mit Producten von 4 verschiedenen Operationen gemacht worden:

	1.	2.	3.	4.	Berechnet.
C	67,63	66,91	65,94	66,13	67,28
H	11,49	10,76	11,14	—	10,28

Barytwasser giebt mit dem Terpinacetat Terpinol und essigsauren Baryt, der als schwefelsaurer gewogen wurde. 0,360 Grm. Substanz gaben 0,153 BaO, SO_3 statt 0,173 Grm.

Digitized by Google

Wenn nun auch durch diese Methode das Terpinacetat noch nicht im Zustande völliger Reinheit erhalten werden kann, so ist dadurch doch die Existenz desselben ausser Zweifel gesetzt.

Das Terpinmonacetat, $\left.\begin{matrix}\text{Ɵ}_{10}H_{18}\\ \text{Ɵ}_2 H_3 \Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$, zersetzt sich beim Kochen; unter 2 Centim. Druck siedet es bei 140—150°. Sein Geruch ist ähnlich dem des Orangenöl und des Terpinol, erinnert aber gleichzeitig an den der Essigsäure.

Die Darstellung von Verbindungen des Terpins mit anderen Sauerstoffsäuren gelang nicht. Wasserfreie Cyanwasserstoffsäure löst beim Erhitzen mit Terpin auf 100° mehr als das 2 und 3fache Gewicht davon auf, scheidet es aber beim Erkalten in schönen Krystallen wieder ab.

---

12) Elektrolyse des Aethylalkohols.

Wenn man nach P. Jaillard (Compt. rend. t. LVIII, p. 1203) zu 100 Th. absolutem Alkohol 1 Th. concentrirte Schwefelsäure oder 1 Th. Aetzkali zusetzt, so erhält man eine Flüssigkeit, deren Leitungswiderstand leicht durch den Strom von 10 grossen Bunsen'schen Elementen überwunden wird. Der Strom bewirkt darin Gasentwickelung am negativen Pole, während der positive vollkommen inactiv erscheint.

Das Gas besteht aus Wasserstoff, gewöhnlich gemengt mit Luft, welche der Alkohol absorbirt hatte.

Die elektrolysirte Flüssigkeit zeigt einen Geruch, der an den des Aldehyds erinnert, bei 35—40° kann davon eine kleine Menge einer klaren Flüssigkeit abdestillirt werden, welche stark ätherisch riecht, sich in Berührung mit Alkalien rasch bräunt und alkalische Silberlösung leicht reducirt unter Bildung des schönen Silberspiegel, wie ihn weder Alkohol noch Aether und Essigsäure geben. Die Flüssigkeit ist demnach Aldehyd oder das Acetylhydrür Gerhardt's und die Zersetzung des Alkohols geht nach der Gleichung vor sich: $C_4H_6O_2 = C_4H_4O_2 + H_2$.

Digitized by Google

13) Ueber den Schwefelgehalt des Bernsteins.

Wenn man nach E. Baudrimont (Compt. rend. t. LVIII, p. 678) Bernstein in einer Probirröhre erhitzt und in den weissen Rauch ein mit Bleilösung befeuchtetes Papier hält, so schwärzt sich dieses augenblicklich. So verhielten sich alle vom Verf. untersuchten Bernsteinproben; er bestimmte desshalb den Schwefel quantitativ durch Oxydation mit Aetzkali und Salpeter und erhielt aus 2 Grm. durchsichtigem Bernstein 0,07 Grm. BaO, SO_3 oder 0,4805 p.C. Schwefel. Diese Zahl ist jedoch das Maximum, wie verschiedene Analysen zeigten; so gaben 2 Grm. weisser undurchsichtiger Bernstein, der bekanntlich reicher an Bernsteinsäure sein soll als der durchsichtige, 0,036 Grm. BaO, SO_3 d. i. 0,2403 p.C. Schwefel.

Es ist sehr wahrscheinlich, ja fast gewiss, dass der Schwefel in Verbindung mit der organischen Substanz im Bernstein enthalten ist, denn bei einer Temperatur destillirt, wo sich der Bernstein zu zersetzen beginnt, erhält man Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe, auch giebt der in Aether lösliche Theil des Bernsteins Schwefelwasserstoff bei der trocknen Destillation.

Ob die Gegenwart des Schwefels im Bernstein vom Einfluss seiner Lagerstätten abhängig ist, oder ob derselbe von Pflanzen stammt, welche schwefelhaltige Substanzen enthalten, wie es z. B. bei den meisten Repräsentanten der Familien der Cruciferen, Alliaceen und ganz besonders bei einigen Gummiharzen der Umbelliferen der Fall ist, lässt der Verf. zur Zeit noch unentschieden.

In den dem Bernstein ähnlichen Producten wie Copal- und Dammarharz fand der Verf. keinen Schwefel.

Digitized by Google

LXXVII.

Die maassanalytische Bestimmung des Kobalts bei Gegenwart von Nickel.

Von

Dr. Clemens Winkler.

Im vorigen Jahre veröffentlichte Künzel eine Titrirmethode für Nickel*), welche mir bei mehrfach vorgenommenen Prüfungen stets gute Resultate gab. Bei der Uebereinstimmung, welche Kobalt und Nickel in ihren Atomgewichten zeigen, kann man diese Titrirmethode eben so gut auf Kobalt, oder auf ein Gemenge beider Metalle anwenden und dadurch den Gehalt eines Körpers an Kobalt und Nickel zusammen ermitteln. Letzteres bietet aber, der grossen Werthverschiedenheit beider Metalle halber, keinen besonderen Vortheil und es war wünschenswerth, ein Verfahren zu besitzen, nach welchen man neben Nickel auch das Kobalt mit Schärfe maassanalytisch bestimmen kann.

Nach mehreren erfolglosen Versuchen fand ich eine Reaction auf, welche die volumetrische Bestimmung von Kobalt bei Gegenwart von Nickel möglich macht.

Versetzt man eine neutrale Lösung von Kobaltchlorür mit Quecksilberoxyd, so tritt zunächst keine Veränderung ein; fügt man aber hierauf übermangansaures Kali zu, so entfärbt sich letzteres sofort, während das in der Flüssigkeit suspendirte Quecksilberoxyd sich durch Ausscheidung von Kobaltoxydhydrat und Mangansuperoxydhydrat bräunt.

Verfährt man in gleicher Weise mit einer Auflösung von Nickelchlorür, so tritt keine Fällung und nicht die geringste Entfärbung des übermangansauren Kali's ein, wenn das angewendete Nickelsalz wirklich völlig frei von Kobalt war; besitzt es aber einen Gehalt an letzterem Metalle, so erfolgt im Verhältniss zu dessen Höhe Entfärbung der Cha-

*) Dies. Journ. LXXXVIII, p. 486.

Digitized by Google

mäleonflüssigkeit und Bräunung des Quecksilberoxyds durch ausgeschiedenes Kobaltoxydhydrat.

Diese Reaction ist so empfindlich, dass noch neben 1000 Thl. Nickel 1 Thl. Kobalt mit Sicherheit nachgewiesen und bestimmt werden kann.

Uebermangansaures Kali scheidet also aus einer mit Quecksilberoxyd versetzten Lösung von Kobaltchlorür sofort alles Kobalt aus, während Chlornickellösung dadurch keine Veränderung erleidet; auf dieses Verhalten gründet sich die in Nachstehendem zu beschreibende Methode der volumetrischen Kobaltbestimmung, welche mir so vortreffliche Resultate gab, dass ich nicht anstehe, dieselben öffentlich mitzutheilen.

I. Bestimmung des Gesammtgehaltes von Kobalt und Nickel.

Bei der Bestimmung von Kobalt und Nickel ist es zunächst Erforderniss, dass man die beiden Metalle rein in Lösung habe.

Man führt den zu untersuchenden Körper auf irgend welche bekannte Weise in gelöstem Zustand über, entfernt durch Schwefelwasserstoff Arsen, Kupfer, Blei, Wismuth u. s. w., erhitzt das Filtrat zum Kochen, oxydirt nach Austreibung des Schwefelwasserstoffs mit chlorsaurem Kali und scheidet Eisen und Thonerde durch essigsaures Natron ab, wobei man nie versäumen darf, den erhaltenen Niederschlag auf Nickel zu prüfen.

Das Filtrat, welches — vorausgesetzt, dass kein Mangan zugegen war — nur noch Kobalt und Nickel nebst etwa vorhandenen in diesem Falle unschädlichen Erden und Alkalien enthält, verdünnt man auf ein gewisses Volumen und misst sodann mehrere gleiche Portionen ab, in deren einer man Kobalt und Nickel zusammen bestimmt, während die andere einzig zur Ausmittelung des Kobaltgehaltes dient.

Um nun zunächst den summarischen Gehalt an Kobalt und Nickel zu bestimmen, kann man entweder die Gewichts- oder die Maassanalyse verwenden.

Im ersteren Falle wird ein abgemessenes Volumen der Kobaltnickellösung zum Kochen erhitzt und mittelst Baryt-

Digitized by Google

wasser gefällt. Es ist dieses Fällungsmittel unter allen Umständen dem kaustischen Kali vorzuziehen, weil bei Anwendung des Letzteren der Niederschlag immer kiesel-säure- und kalihaltig ausfällt. Die erhaltenen Oxydulhydrate wäscht man mit heissem Wasser aus und löst sie sodann in verdünnter Salzsäure.

Diese Lösung dampft man, nachdem man sie mit der hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt hatte, zur Trockne, raucht den Schwefelsäureüberschuss ab, löst in Wasser, filtrirt vom etwa ausgeschiedenen schwefelsauren Baryt ab, verdampft die wässerige Lösung in einem Gefässe von Platin, glüht gelinde und wägt die erhaltenen, völlig reinen schwefelsauren Salze, in welchen man zur Controle noch den Schwefelsäuregehalt bestimmen kann. Diese Methode giebt, wie ich mich vielfach überzeugt habe, weit genauere Resultate, als man durch Fällung der Kobaltnickellösung mit Aetzkali und Reduction der Oxyde zu Metall erhält.

Kommt es auf absolute Schärfe nicht an, so ist es weit bequemer und kürzer, den Gesammtgehalt an Kobalt und Nickel durch Maassanalyse nach dem Künzel'schen Verfahren zu bestimmen.

Zu dem Ende übersättigt man die in einem Kolben befindliche, ursprüngliche Lösung mit Ammoniak, erhitzt zum Kochen und lässt aus einer Bürette so lange eine titrirte Schwefelnatriumlösung zufliessen, bis die Ausfällung des Metalls erfolgt ist. Als Indicator benutzt man ammoniakalische Silberlösung oder Nitroprussidnatrium und nimmt die Prüfung unter Beachtung der von Künzel gegebenen Vorschrift vor. Bei einiger Uebung fallen die Resultate befriedigend aus, doch ist es rathsam, jede Bestimmung wenigstens doppelt vorzunehmen. Ein Zusatz von Salmiak zur ammoniakalischen Kobaltnickellösung und häufiges Schwenken des Kolbens befördern das Abflocken der Schwefelmetalle und somit das Klären der Flüssigkeit erheblich, was den Vorheil hat, das Herannahen des Endes der Operation leichter beurtheilen zu können.

Digitized by Google

II. Bestimmung des Kobalts.

Hat man nach einer der vorstehenden Weisen den Gesammtgehalt an Kobalt und Nickel ermittelt, so verwendet man eine andere Portion der ursprünglichen Lösung dazu, die Menge des darin enthaltenen Kobalts zu bestimmen. Hierzu ist es nöthig, dass die Flüssigkeit *kalt* sei und dass sie keine schwefelsauren Salze, sondern womöglich nur Chlormetalle enthalte. Es ist desshalb zweckmässig, derselben jederzeit vor dem Titriren etwas Chlorbaryum zuzusetzen und so die etwa vorhandene Schwefelsäure zu entfernen. Der gebildete schwefelsaure Baryt stört die Reaction nicht im Mindesten und macht keine Filtration nöthig.

Man setzt nun der Flüssigkeit eine beliebige Portion nassen Quecksilberoxydes zu, welches man am besten so darstellt, dass man eine Lösung von Quecksilberchlorid mit Aetzkali fällt und den erhaltenen gelben Niederschlag durch öfteres Aufgiessen und Decantiren völlig auswäscht. Man bewahrt denselben als nassen Schlamm in einer Flasche zu stetem Gebrauche auf.

Die mit Quecksilberoxyd versetzte Lösung von Chlorkobalt und Chlornickel bringt man hierauf unter die Chamäleonbürette und lässt unter stetem Umrühren so lange übermangansaures Kali zutröpfeln, bis die letzten Tropfen die ganze Flüssigkeit bleibend zwiebelroth färben. Das hierbei ausgeschiedene Kobaltoxydhydrat setzt sich gewöhnlich schwer ab und die Flüssigkeit bleibt lange trübe und undurchsichtig; man kann jedoch diesem Uebelstande leicht abhelfen, indem man zuweilen eine Portion Quecksilberoxyd zufügt und gehörig umrührt, wodurch das feinvertheilte Kobaltoxyd sich an das dichte schwere Quecksilberoxyd hängt und von diesem mit zu Boden gerissen wird.

Je schneller sich übrigens der Niederschlag absetzt, desto mehr nähert man sich dem Ende der Operation und sobald alles Kobalt abgeschieden ist, erfolgt das Klären der Flüssigkeit sofort, so dass man die Wirkung des letzten Tropfen Chamäleon mit grösster Sicherheit beobachten kann.

Hat man so viel übermangansaures Kali zugesetzt, dass der nächste Tropfen die Flüssigkeit bleibend röthet, so ist

Digitized by Google

die Fällung des Kobalts als beendet anzusehen und man liest die verbrauchten Cubikcentimeter ab.

Die Lösung enthält jetzt *nur Nickel ohne jede Spur von Kobalt;* im Niederschlage findet sich jedoch neben allem Kobalt auch eine geringe Menge Nickel, welche aber, wie ich mich sicher überzeugt habe, als mechanisch niedergerissenes Oxydul darin vorhanden ist und daher keinen Mehrverbrauch an übermangansaurem Kali veranlasst.

Unterwirft man nämlich einestheils die Lösung von reinem Kobaltmetall und andrerseits diejenige eines Gemisches von Kobalt und Nickel der Maassanalyse, so werden stets gleiche Volumina der Titerflüssigkeit verbraucht.

Die Lösung von

I) 0,250 Grm. chemisch reinem Kobalt erforderten

a) = 34,0 C.C. KO, Mn_2O_7.
b) = 34,0 „ „ „
c) = 34,2 „ „ „

II) 0,250 Grm. Kobalt und 0,250 Grm. Nickel

a) = 33,8 C.C. KO, Mn_2O_7.
b) = 34,1 „ „ „
c) = 34,0 „ „ „

III) 0,250 Grm. Kobalt und 1,000 Grm. Nickel

a) = 34,0 C.C. KO, Mn_2O_7.
b) = 34,0 „ „ „
c) = 34,4 „ „ „

Trotzdem dass bei diesen Versuchen gleich grosse Mengen Maassflüssigkeit verbraucht worden waren, enthielt doch der Niederschlag

II) auf 100 Th. Co 3,3 Th. Ni
III) auf 100 Th. Co 5,7 Th. Ni

welche Mengen sonach mechanisch als Nickeloxyd niedergerissen sein mussten.

Um sich für die Titerstellung reines Kobalt und Nickel in metallischem Zustande herzustellen, wurde nickelfreies Kobaltchlorür und kobaltfreies Nickelchlorür sublimirt und sodann bei starker Hitze im Wasserstoffstrom reducirt. Die Metalle legten sich hierbei in Form biegsamer Bleche an die Wandungen des Tiegels und liessen sich von diesen leicht abtrennen.

Digitized by Google

Der Schwefelnatriumtiter war bei meinen Versuchen so gestellt, dass 1 CC. 8 bis 10 Milligrm. CoNi fällte; von der Chamäleonlösung oxydirte 1 C.C. 6 bis 8 Mgr. Kobalt.

III. Belege.

Um vorstehend beschriebene Methode auf ihre Richtigkeit zu prüfen, wurden verschiedene Mengen reines metallisches Kobalt und Nickel abgewogen und in Salzsäure gelöst; die Lösung wurde auf ein bestimmtes Volumen verdünnt und von der erhaltenen Flüssigkeit kleinere Quantitäten einestheils für die Bestimmung von Kobalt und Nickel zusammen, andrentheils für die Ermittlung des Kobaltgehaltes allein, abgemessen.

1)

3,044 Grm. Co
0,298 Grm. Ni
3,342 Grm. CoNi

wurden gelöst und die Lösung bis auf 1 Liter verdünnt.

A.

Kobalt-Nickelbestimmung.

200 C.C. Flüssigkeit = 0,668 Grm. CoNi wurden mit Schwefelnatrium titrirt. 1 C.C. des Titers fällte 8,8 Mgr. CoNi.

Verbraucht a) = 76,0 C.C. NaS.
b) = 76,4 „ „
Mittel = 76,2 C.C. NaS.

Gefundener Gehalt in 200 C.C. = 0,670 Grm. CoNi.

Gefundener Gehalt in 1000 C.C. = 3,350 Grm. CoNi.

B.

Kobaltbestimmung.

200 C.C. Flüssigkeit = 0,608 Grm. Co wurden mit Quecksilberoxyd versetzt und mit übermangansaurem Kali titrirt. 1 C.C. des Titers fällte 7,3 Mgr. Co.

Verbraucht a) 83,6 CC. KO,Mn_2O_7.
b) 83,6 „ „

Gefundener Gehalt in 200 CC. = 0,610 Grm. Co.

Gefundener Gehalt in 1000 C.C. = 3,050 Grm. Co.

3,350 Grm. CoNi — 3,050 Grm. Co = 0,300 Grm. Ni.

	Angewendet. Grm.	Gefunden. Grm.	Differenz. Grm.
Co	3,044	3,050	0,006
Ni	0,298	0,300	0,002
	3,342	3,350	0,008

Digitized by Google

2)

1,222 Grm. Co
1,474 „ Ni
2,696 Grm CoNi

wurden gelöst und die Lösung auf 1 Liter verdünnt.

A.

200 C.C. Lösung = 0,539 Grm. CoNi erforderten

a) 61,1 C.C. NaS
b) 60,9 „ „
Mittel 61,0 C.C. NaS

von obiger Stärke.

Gefundener Gehalt in 200 C.C. = 0,536 Grm. CoNi.

Gefundener Gehalt in 1000 C.C. = 2,680 Grm. CoNi.

B.

200 C.C. Lösung = 0,244 Grm. Co erforderten

a) 33,4 C.C. KO, Mn_2O_7.
b) 33,7 „ „
Mittel 33,5 C.C. KO, Mn_2O_7.

von obiger Stärke.

Gefundener Gehalt in 200 C.C. = 0,244 Grm. Co.

Gefundener Gehalt in 1000 C.C. = 1,220 Grm. Co.

2,680 Grm. CoNi — 1,220 Grm. Co = 1,460 Grm. Ni.

	Angewendet. Grm.	Gefunden. Grm.	Differenz. Grm.
Co	1,222	1,220	0,002
Ni	1,474	1,460	0,014
	2,696	2,680	0,016

3)

0,041 Grm. Co
2,600 Grm. Ni

wurden gelöst und die Lösung auf 1 Liter verdünnt.

A.

200 C.C. Lösung = 0,528 Grm. CoNi erforderten

a) 64,7 C.C. NaS
b) 64,3 „ „
Mittel 64,5 C.C. NaS.

1 C.C. der hierbei angewendeten Schwefelnatriumlösung fällte 8,3 Mgr. CoNi.

Gefundener Gehalt in 200 C.C. = 0,535 Grm. NiCo.

Gefundener Gehalt in 1000 C.C. = 2,675 Grm. NiCo.

B.

200 C.C. Lösung = 0,0082 Grm. Co erforderten

a) 1,1 C.C. KO, Mn_2O_7
b) 1,5 „ „
Mittel 1,3 C.C. KO, Mn_2O_7

von obiger Stärke.

Gefundener Gehalt in 200 C.C. = 0,0094 Grm. Co.

Gefundener Gehalt in 1000 C.C. = 0,0470 Grm. Co.

2,675 Grm. CoNi — 0,047 Co = 2,628 Grm. Ni.

Digitized by Google

	Angewendet. Grm.	Gefunden. Grm.	Differenz. Grm.
Co	0,041	0,047	0,006
Ni	2,600	2,628	0,028

Diese aus vielen, mit grosser Sorgfalt angestellten Versuchen herausgegriffenen Belege beweisen hinreichend die Schärfe und Brauchbarkeit der in Vorstehendem mitgetheilten Methode der volumetrischen Kobaltbestimmung, so dass eine ausgedehnte Anwendung derselben zu hoffen steht.

Blaufarbenwerk Niederpfannenstiel d. 10. Aug. 1864.

LXXVIII.

Analyse der Elisabethen-Quelle zu Homburg vor der Höhe.

Von

Prof. Dr. **R. Fresenius,**

Herzoglich Nassauischem Geh. Hofrathe.

A. Physikalische Verhältnisse.

Das Wasser der Elisabethen-Quelle erscheint im Quellenbassin ganz klar. Es ist durch aufsteigende Gasblasen in steter, ziemlich gleichmässiger Bewegung. Im Glase ererscheint es vollkommen klar, farblos, frei von Flöckchen. An den Wänden des Glases setzen sich bald Gasbläschen an.

Die Wassermenge, welche die Quelle liefert, betrug im mittleren Durchschnitt von 169 Messungen, welche unter Aufsicht des Herrn Medicinalraths Dr. Deetz in dem Zeitraume zwischen dem 4. Mai 1860 und dem 13. April 1863 ausgeführt wurden, in der Minute 5509 Cubikcentimeter oder 5,509 Liter. Das Minimum unter den 169 Messungen betrug 5106, das Maximum 6000 Cubikcentimeter. Es liefert die Quelle somit im mittleren Durchschnitt:

in einer Stunde 330,54 Liter Wasser
in einem Tage 7933 „ „

Digitized by Google

Im Mai und Juni ist die Quelle am wasserreichsten; im Ganzen sind aber die Schwankungen in der Wasserergiebigkeit sehr gering.

Die Menge des der Quelle frei entströmenden Gases wurde im Durchschnitt von 12 Messungen gleich 3933 Cubikcentimeter oder 3,933 Liter in der Minute gefunden. Das Minimum betrug 3,214 Liter (October 1860), das Maximum 4,683 Liter (12. November 1863). Somit liefert die Quelle im mittleren Durchschnitt

in einer Stunde 236 Liter Gas,
in einem Tage 5664 „ „ .

Es ist demnach das Verhältniss des gelieferten Wassers zu dem gelieferten freien Gase im mittleren Durchschnitte wie

100 Vol. : 71,4 Vol.

Der Geschmack des Wassers ist stark salinisch, prickelnd etwas eisenartig. Einen deutlich wahrnehmbaren Geruch hat das Wasser nicht. Schüttelt man es aber in halb gefüllter Flasche, so zeigt die sich reichlich entbindende Kohlensäure einen sehr geringen Schwefelwasserstoff-Geruch.

Die Temperatur der Quelle schwankt in den verschiedenen Zeiten des Jahres nur in sehr engen Grenzen. Ich fand sie am 11. April 1863 gleich 10,6° C. oder 8,48° R. bei einer Temperatur der Luft von 15° C.

Das spec. Gew. des Wassers, nach der von mir angegebenen, für so gasreiche Wasser allein anwendbaren Methode*) bestimmt, ergab sich zu 1,01140 bei 19,5° C.

B. Chemische Verhältnisse.

Das Wasser der Elisabethen-Quelle, anfangs vollkommen klar, wird unter dem Einflusse der atmosphärischen Luft allmählich weisslich opalisirend. Bei längerem Stehen scheidet sich ein ocherfarbiger Niederschlag ab, der sich auf dem Boden der Flaschen absetzt. Diese Erscheinung beruht darauf, dass das in dem Mineralwasser gelöste kohlensaure Eisenoxydul in Eisenoxyd übergeht, dessen erste Portionen sich in Verbindung mit den geringen Mengen von Phos-

*) Zeitschrift für analytische Chemie von Fresenius, Jahrgang I, p. 178.

Digitized by Google

phorsäure, sowie mit Kieselsäure niederschlagen, dessen grössere Menge aber sich als Oxydhydrat ausscheidet. — Dieser Process geht natürlich eben so wie in Flaschen, die etwas Luft enthalten, so auch in dem Quellenbassin und dessen Abflusscanälen von Statten und bedingt die nicht unbedeutende Ocherabscheidung, welche man namentlich in den letzteren beobachtet.

Zu den wichtigsten Reagentien zeigt das der Quelle frisch entnommene Wasser folgendes Verhalten:

Wässriges Ammoniak veranlasst sofort starke milchig-weisse Trübung, bald einen weissen, allmählich krystallinisch werdenden, nach dem Absetzen von bräunlich-gelben Eisenoxydverbindungen überlagerten Niederschlag.

Salzsäure bewirkt ziemlich starke Kohlensäureentwickelung. Das entweichende Gas hat einen sehr geringen Schwefelwasserstoffgeruch.

Oxalsaures Ammon bewirkt einen sehr starken weissen Niederschlag.

Salpetersaures Silberoxyd erzeugt eine sehr starke Chlorsilberfällung.

Chlorbaryum lässt das mit Salzsäure angesäuerte Wasser anfangs klar, allmählich erfolgt Trübung durch eine geringe Menge sich ausscheidenden schwefelsauren Baryts.

Kupferchlorid in kleiner Menge zu 7 Litern Wasser gesetzt, welche in einer Flasche von farblosem Glase enthalten waren, bewirkte eine eben bemerkliche ganz helle bräunliche Färbung.

Uebermangansaures Kali in ganz verdünnter Lösung allmählich zu mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser gesetzt, wurde in Folge des beträchtlichen Eisenoxydulgehaltes des Wassers natürlich längere Zeit hindurch reducirt und entfärbt. Während dieses Zusatzes trat ein geringer, aber ganz entschiedener Bromgeruch auf, der mich sofort auf einen relativen Reichthum des Wassers an Brommetall, den die quantitative Analyse bestätigte, schliessen liess.

Die *qualitative Analyse* des Wassers ergab folgende Bestandtheile:

Digitized by Google

Basen:	*Säuren und Halogene:*
Natron	Schwefelsäure
Kali	Kohlensäure
Lithion	Phosphorsäure
(Cäsiumoxyd)	Kieselsäure
(Rubidiumoxyd)	(Borsäure
Ammon	(Salpetersäure)
Kalk	(Arsensäure)
Strontian	Chlor
Baryt	Brom
Magnesia	Jod
(Thonerde)	(Fluor)
Eisenoxydul	(Schwefelwasserstoff)
Manganoxydul	(Flüchtige organ. Säuren).
(Nickeloxydul)	
(Kobaltoxydul)	
(Kupferoxyd)	
(Antimonoxyd)	

Indifferente Bestandtheile.

(Stickgas)
(Leichtes Kohlenwasserstoffgas)
(Nichtflüchtige organische Substanzen).

Die eingeklammerten Bestandtheile wurden ihrer geringen Menge wegen nicht quantitativ bestimmt. Um dieselben nachzuweisen wurden grosse Wassermengen (50 bis 200 Pfund) in Arbeit genommen.

Das aus der Quelle frei ausströmende Gas ist fast vollkommen reine Kohlensäure. Derselben ist nur eine sehr geringe Menge durch Kalilauge nicht absorbirbaren Gases (Stickgas und leichtes Kohlenwasserstoffgas) beigemengt.

Die *quantitative Analyse* wurde in allen wesentlichen Theilen doppelt ausgeführt. Das dazu erforderliche Wasser entnahm ich selbst am 11. April 1863 der Quelle. Es wurde in mit Glasstopfen verschlossenen Flaschen in mein Laboratorium nach Wiesbaden transportirt. Die Bestimmung der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffs wurde an der Quelle vorbereitet, beziehungsweise versucht. Die Methode

Digitized by Google

der Analyse und die Originalzahlen ergeben sich aus dem Folgenden.

Die Abschnitte I—III enthalten die Analyse des Wassers, der Abschnitt IV enthält die Analyse des der Quelle frei entströmenden Gases, der Abschnitt V bezieht sich auf die Analyse des aus der Elisabethen-Quelle abgesetzten Ochers.

I. Originalzahlen in Grammen.

1. *Bestimmung des Chlor-, Brom- und Jodsilbers zusammen.*

a) 103,4465 Wasser gaben 2,9957 Chlor-, Brom- und Jod-Silber, entsprechend 28,95893 p.M.

b) 136,0000 Wasser gaben 3,9435 Chlor-, Brom- und Jod-Silber, entsprechend 28,99632 p.M.

Mittel 28,97763 p.M.

2. *Bestimmung des Broms und Jods.*

a) 65899 Wasser wurden unter Zusatz einer zur Herstellung alkalischer Reaction genügenden Menge reinen kohlensauren Natrons zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Weingeist von 96 p.C erschöpft, die weingeistige Lösung unter Zusatz eines Tropfens Kalilauge abdestillirt, der trockne Rückstand wiederholt mit Alkohol ausgekocht, das Filtrat unter Zusatz eines Tropfens Kalilauge in einer kleinen Retorte verdampft und der Rückstand in derselben bis zur Zerstörung der organischen Substanzen äusserst vorsichtig erhitzt. Man erschöpfte denselben nunmehr mit Wasser, brachte die Lösung auf ein kleines Volumen, versetzte sie in einer kleinen Flasche mit Glasstopfen mit reiner verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction, dann mit zwei Tropfen einer Auflösung von Untersalpetersäure in Schwefelsäure und einer genügenden Menge Schwefelkohlenstoff. Nach dem Schütteln zeigte der Schwefelkohlenstoff eine mässig starke Violettfärbung, welche sich bei Zusatz eines weiteren Tropfens untersalpetersäurehaltiger Schwefelsäure nicht vermehrte. Nachdem die wässrige Lösung von dem jodhaltigen Schwefelkohlenstoff vollständig getrennt war, fügte man zu demselben tropfenweise und unter Um-

Digitized by Google

schütteln eine titrirte Auflösung von unterschwefligsaurem Natron, von welcher 100 C.C. 0,02051 Jod entsprachen. Es waren bis zur Entfärbung des Schwefelkohlenstoffs erforderlich 9,16 C.C., entsprechend 0,001879 Jod. Hieraus berechnet sich der Gehalt an Jod zu 0,0000285 p.M., entsprechend 0,000053 Jodsilber.

Die von dem jodhaltigen Schwefelkohlenstoff getrennte, alles Bromnatrium neben etwas Chlornatrium enthaltende wässerige Lösung wurde auf 500 C.C. gebracht.

α) 100 C.C. derselben mit Silberlösung ausgefällt lieferten 0,6582 Chlor-Brom-Silber. 0,503 davon lieferten im Chlorstrom 0,4902 Chlorsilber. Hieraus berechnet sich der Bromgehalt zu 0,002289 p.M.

β) 400 C.C. derselben lieferten 2,6315 Chlor-Brom-Silber, und 0,4792 davon im Chlorstrom 0,4672 Chlorsilber. Hieraus berechnet sich der Gehalt an Brom zu 0,002245 „

b) Zur Controle der Brombestimmung wurden 63465 Mineralwasser nach der von Marchand modificirten Fehling'schen Methode behandelt, d. h. mit einer zur Fällung des Broms genügenden, aber zur Fällung des Chlors ganz unzureichenden Menge Silberlösung versetzt und 8 Tage lang damit unter häufigem Umschütteln digerirt. Der erhaltene Silberniederschlag wurde abfiltrirt, mit Zink unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure reducirt und die Chlor-Brom-Zinklösung durch kohlensaures Natron zersetzt. Die Lösung wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol erschöpft, und die alkoholische Lösung zur Trockne gebracht. Aus der Wasserlösung des geringen Rückstandes entfernte man endlich nach der in a angegebenen Art die geringe Menge Jod, welche sich hier fand (es war diess nur ein kleiner Theil des überhaupt vorhandenen) und fällte dann mit Silberlösung. Es wurden erhalten 3,4668 Grm. Chlor-Brom-Silber.

Digitized by Google

0,558 desselben nahmen, im Chlorstrom erhitzt, ab um 0,0151, woraus sich ein Bromgehalt berechnet von 0,002655 p.M.

0,6825 desselben nahmen, im Chlorstrom erhitzt, ab um 0,0188, woraus ein Bromgehalt folgt von 0,002705 „

Der Bromgehalt beträgt somit im Mittel aller Bestimmungen 0,002486 p.M.
entsprechend Bromsilber 0,00584 p.M.

3. *Bestimmung des Chlors.*

Die Menge des Chlor-Brom-Jodsilbers beträgt nach 1)	28,97763	„
Davon geht ab Bromsilber 0,00584		
„ „ „ Jodsilber 0,00005		
Summe	0,00598	„
bleibt Chlorsilber	28,97174	p.M.
entsprechend Chlor	7,16264	„

4. *Bestimmung der Schwefelsäure.*

a) 2200 Wasser lieferten, unter Zusatz von etwas Salzsäure in geeigneter Weise concentrirt und mit Chlorbaryum versetzt, schwefelsauren Baryt 0,1150, entsprechend Schwefelsäure 0,01794 p.M.

b) 2200 lieferten ferner 0,1153 schwefelsauren Baryt, entsprechend Schwefelsäure 0,01799 „

Mittel 0,01796 p.M.

5. *Bestimmung der Kohlensäure.*

Dieselbe wurde nach dem von mir neu ermittelten Verfahren*) bestimmt, d. h. man brachte an der Quelle mittelst eines Stechhebers Mineralwasser in überschüssiges, reines Kalkhydrat enthaltende und sammt diesem und dem Kautschukstopfen genau gewogene Kolben. Die Gewichtszunahme ergab die Menge des eingefüllten Wassers aufs Genaueste. Nach langem Stehen wurden zwei Dritttheile der über dem Niederschlage stehenden fast klaren Flüssig-

*) Zeitschrift für analytische Chemie II., 49.

Digitized by Google

keit durch ein kleines Filter abfiltrirt, das Filterchen in den betreffenden Kolben geworfen, die Kohlensäure nach der in der citirten Abhandlung genau beschriebenen Weise mittelst Salzsäure ausgetrieben und — nach Entfernung des Wassers und Salzsäuredampfes — in gewogenen Natronkalkröhren aufgefangen.

222,3975 Wasser lieferten 0,74035 Kohlensäure entsprechend 3,32894 p.M.

222,605 Wasser lieferten 0,7404 Kohlensäure, entsprechend 3,32607 „

222,339 Wasser lieferten 0,7410 Kohlensäure, entsprechend 3,33275 „

Mittel 3,32925 p.M.

6. *Bestimmung der Kieselsäure.*

1634,95 Wasser (der Inhalt einer Glasflasche) wurden unter Zusatz von Salzsäure in einer Platinschale verdampft, der Rückstand bei 100° andauernd getrocknet, dann mit Salzsäure und Wasser behandelt, die ungelöst gebliebene Kieselsäure abfiltrirt, getrocknet, geglüht und gewogen. Erhalten 0,0428 = 0,02618 p.M.

1620,8 Wasser lieferten 0,0430 = 0,02653 „

Mittel 0,02635 p.M.

Die Kieselsäure hinterliess, mit Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure behandelt, keinen schwefelsauren Baryt.

7. *Bestimmung des Eisenoxyduls.*

Die in 6 abfiltrirte Lösung enthielt alles Eisen als Oxyd. Sie wurde in Siedhitze mit Ammon gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen, wieder in Salzsäure gelöst und nochmals mit Ammon gefällt, dann ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.

1634,95 Wasser lieferten 0,027 Eisenoxyd (sammt der im Wasser enthaltenen Phosphorsäure) entsprechend 0,01651 p.M.

1620,80 Wasser lieferten 0,0267 0,01647 „

Mittel 0,01649 p.M.

Digitized by Google

Hierven geht ab die in 12 bestimmte Phosphorsäure mit 0,00043 p.M.

Rest 0,01606 p.M.

entsprechend Eisenoxydul 0,014454 „

Zur Controle wurde jede Portion durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali in Lösung gebracht, die Lösung mit Zink reducirt und dann mit einer titrirten Lösung von übermangansaurem Kali oxydirt. Bei der ersten wurde so 0,01436, bei der zweiten 0,01423, im Mittel 0,01430 „ Eisenoxydul gefunden. — Somit beträgt das Mittel von allen 4 Eisenoxydul-Bestimmungen 0,01438 p.M.

8. *Bestimmung des Kalks und Strontians im Ganzen.*

Durch Fällen des in 7 erhaltenen Filtrats mit stark überschüssigem oxalsauren Ammon, Abfiltriren, mässiges Auswaschen, Wiederauflösen des Niederschlags in Salzsäure und nochmaliges Fällen mit Ammon unter Zusatz von oxalsaurem Ammon (wurde der Kalk (sammt Strontian) abgeschieden und durch gelindes Glühen in kohlensauren Kalk und kohlensauren Strontian übergeführt.

1634,95 lieferten 3,5303 entsprechend 2,15927 p.M.
1620,80 lieferten 3,4984 entsprechend 2,15844 „
im Mittel 2,15885 p.M.

9. *Bestimmung der Magnesia im Ganzen.*

Die in 8 vom oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit wurde in einer Platinschale zur Trockne verdampft, der Rückstand zur Verjagung der Ammonsalze geglüht, mit Salzsäure und Wasser aufgenommen, die Lösung filtrirt und nach Zusatz von Salmiak und Ammon mit phosphorsaurem Natron gefällt.

1634,95 lieferten pyrophosphorsaure Magnesia 1,4569 entsprechend Magnesia 0,32116 p.M.
1620,80 lieferten 1,4456 0,32144 „
im Mittel 0,32129 p.M.

Digitized by Google

10) *Bestimmung des beim Kochen des Wassers gelöst bleibenden Kalks und Strontians.*

a) 1000 Grm. Wasser wogen nach dem Erkalten unter zeitweisem Ersatz des verdampfenden Wassers und nach völligem Wiedererkalten 1212,1. Man filtrirte durch ein trocknes Filter. 1198,35 Grm. des Filtrates lieferten, mit oxalsaurem Ammon gefällt und genau wie in 8 behandelt, 0,6383 kohlensauren Kalk sammt kohlensaurem Strontian. Die 1000 Grm. Wasser entsprechenden 1212,1 Grm. würden somit geliefert haben 0,64562 p. M.

b) 1000 Grm. Wasser unter gleichen Umständen gekocht, wogen erkaltet 1195,2 Grm. 1182,2 Grm. der durch ein trocknes Filter abfiltrirten Flüssigkeit lieferten 0,6400 Grm. kohlensauren Kalk sammt kohlensaurem Strontian. Die 1195,2 würden somit geliefert haben 0,64704 „

Mittel 0,64633 p. M.

11) *Bestimmung des beim Kochen des Wassers niederfallenden Kalks.*

Die Gesammtmenge des kohlensauren Kalks und Strontians, welche im Ganzen aus 1000 Grm. Wasser erhalten wurde, beträgt nach 8 2,15885 p. M.
Hiervon geht ab die beim Kochen gelöst bleibende Menge Kalk und Strontian. Ausgedrückt in kohlensauren Salzen beträgt dieselbe nach 10 0,64633 „
Der Rest mit 1,51252 p. M.
giebt die Menge des beim Kochen niederfallenden kohlensauren Kalks*) an, entsprechend Kalk 0,84701.

---

*) Eine eigens bereitete Probe des beim Kochen des Wassers unter Ersatz des verdampfenden entstehenden Niederschlags wurde aufs Heftigste geglüht. Der Rückstand lieferte, mit kleinen Mengen Wasser 3 Mal ausgekocht, ein stark alkalisches Filtrat. Unter Zusatz von Salzsäure eingedampft erhielt man etwas Chlorcalcium. Spectralanalytisch geprüft zeigte dasselbe eine kaum entdeckbare Spur von Strontian. Ich war daher vollkommen berechtigt anzunehmen, dass beim Kochen des Mineralwassers der Strontian in Lösung bleibt.

Digitized by Google

12) *Bestimmung des beim Kochen gelöst bleibenden Kalks.*

Die beim Kochen gelöst bleibende Menge Kalk und Strontian beträgt — ausgedrückt in kohlensauren Salzen — nach 10 — 0,64633 p. M.

Hiervon geht ab die kleine Menge des Strontians, welche nach 13, berechnet auf kohlensauren Strontian, beträgt — 0,01428 „

Der Rest mit — 0,63205 p. M.

ist der Ausdruck für den gelöst bleibenden Kalk. Er entspricht Kalk — 0,35395 „

13) *Bestimmung des Baryts, Strontians und Manganoxyduls. Prüfung auf Cäsium und Rubidium.*

Der in 2 genannte Rückstand von 65899 Grm. Wasser welcher sich nicht in Alkohol gelöst hatte, wurde mit dem beim weiteren Behandeln der alkoholischen Lösung erhaltenen, in Alkohol nicht wieder löslichen Salzrückstande vereinigt, und ebenso der Abdampfungsrückstand der Flüssigkeit zugefügt, welche vom Chlor-Bromsilber abfiltrirt, durch Salzsäure vom Silberüberschuss befreit und mit kohlensaurem Natron neutralisirt worden war. Diese gesammte Masse wurde mit siedendem Wasser erschöpft.

a) Die alkalische *Flüssigkeit* wurde mit Salzsäure neutralisirt, durch Eindampfen stark concentrirt und durch Zusatz starker Salzsäure ein grosser Theil des Kochsalzes gefällt. Man trennte die Mutterlauge von dem Salze, wusch dieses mit Salzsäure aus, dampfte das Filtrat fast zur Trockne ein, löste den Rückstand in Wasser, versetzte die Lösung mit Platinchlorid und liess mehrere Tage stehen. Der reichliche grob-krystallinische Niederschlag, der alles Cäsium und Rubidium als Cäsium- und Rubidium-Platinchlorid enthalten musste und auch schon viel Kaliumplatinchlorid enthielt, wurde durch vorsichtiges Glühen im Wasser-

Eine Correction in Betreff des geringen Barytgehaltes in dem gekochten Wasser konnte unterlassen werden, da nicht anzunehmen ist, dass die höchst geringe Menge durch oxalsaures Ammon gefällt wird und da sie jedenfalls ganz in den Fehlergrenzen der Kalkbestimmung liegt.

Digitized by Google

stoffstrom zersetzt, der Rückstand mit Wasser ausgezogen und die concentrirte wässrige Lösung neuerdings mit Platinchlorid gefällt. Man erhielt so die Chlorplatinchloralkalimetalle in Gestalt eines feinpulvrigen Niederschlags. Derselbe wurde 20 Mal mit kleinen Wassermengen ausgekocht, der Rückstand durch Glühen in Wasserstoff reducirt und die Chloralkalimetalle spectral-analytisch geprüft. Es zeigte sich eine sehr deutliche Rubidium-, eine schwächere Cäsium-, keine Thallium-Reaction.

b) Der mit Wasser völlig erschöpfte *unlösliche Theil* des Rückstandes wurde in zwei gleiche Theile getheilt und die eine Hälfte, entsprechend 32949 Grm. Mineralwasser, zur Bestimmung des Baryts, Strontians und Mangans verwendet. Um aus dem grösstentheils aus kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia bestehenden Gemenge unlöslicher Salze zunächst den Baryt und Strontian zu extrahiren, bediente ich mich des Engelbach'schen Verfahrens*). Der Rückstand wurde demgemäss portionenweise im Platintiegel über dem Gasgebläse andauernd einer starken Hitze ausgesetzt und hierdurch die kleinen Mengen kohlensauren Baryts und Strontians und ein Theil des kohlensauren Kalks von Kohlensäure befreit. Man kochte die vereinigten Glührückstände wiederholt mit Wasser aus, neutralisirte das alkalische Filtrat mit Salzsäure, verdampfte zur Trockne, behandelte mit Alkohol, um Chlorstrontium und Chlorcalcium zu lösen, fällte die Spur in die Lösung übergegangenen Chlorbaryums durch Kieselfluorwasserstoffsäure, fällte Kalk und Strontian als kohlensaure Salze und führte diese in salpetersaure über, welche durch Behandlung mit Alkohol und Aether getrennt wurden. Schliesslich wurde der salpetersaure Strontian gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Das Chlorbaryum und die geringe Menge Kieselfluorbaryums führte man in schwefelsauren Baryt über.

Erhalten wurden 0,5852 Grm. schwefelsaurer Strontian, gleich 0,33005 Grm. Strontian, entsprechend 0,01002 p.M.

Erhalten wurden 0,0332 Grm. schwefels. Baryt, gleich 0,02579 Grm. Baryt, entsprechend 0,00066 „

*) Zeitschrift für analyt. Chem. I, 474.

Digitized by Google

Der geglühte Rückstand, welcher nach dem Auskochen mit Wasser zurückblieb, wurde mit Salzsäure und Wasser behandelt. Die Lösung mit Schwefelsäure gesättigt lieferte einen Niederschlag, in welchem — nachdem der beigemengte Schwefel durch Auskochen mit Schwefelkohlenstoff entfernt worden war — Arsen und Antimon in Spuren, Kupfer in starker Spur nachgewiesen werden konnte. Das Filtrat — mit Schwefelammonium gefällt — lieferte einen schwarzen Niederschlag, welcher, mit verdünnter Salzsäure behandelt, etwas schwärzlich gefärbten Schwefel zurückliess, in dem Kobalt in stärkerer, Nickel in geringerer Spur sich vorfand. Die salzsaure Lösung des Schwefelammoniumniederschlages wurde mit Salpetersäure gekocht, das Eisen mittelst essigsauren Natron in Siedhitze, dann das Mangan mit Schwefelammonium gefällt. Letzteres wurde mit Schwefel gemengt im Wasserstoffstrom geglüht und als wasserfreies Sulfür gewogen.

Erhalten wurden 0,0376 Grm. gleich 0,03094 Grm. Manganoxydul, entsprechend 0,00094 p.M.

14) *Bestimmung des Lithions.*

5930 Wasser wurden durch Abdampfen concentrirt und mit etwas im Ueberschuss zugefügter Kalkmilch gekocht. Der Niederschlag wurde mit siedendem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser keine Chlormetalle enthielt. Aus dem Filtrate fällte man den Kalk durch kohlensaures und etwas oxalsaures Ammon. Das Filtrat wurde zur Trockne verdampft, die Ammonsalze durch Glühen entfernt und der Rückstand nach Zusatz von etwas Salzsäure mit Weingeist erschöpft. Der beim Verdunsten der alkoholischen Lösung bleibende Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, die Abscheidung der letzten kleinen Gehalte an Magnesia und Kalk nach dem oben beschriebenen Verfahren wiederholt und schliesslich das Lithion als phosphorsaures Lithion bestimmt. Erhalten wurden 0,1168 Grm. phosphorsaures Lithion, gleich 0,04531 Lithion, entsprechend 0,00764 p.M.

oder Chlorlithium 0,02163 „

Digitized by Google

15) *Bestimmung der Phosphorsäure.*

Der aus 9766 Wasser bei längerem Stehen in etwas Luft enthaltenden Flaschen abgesetzte ocherfarbige Niederschlag enthielt wie alles Eisen so alle Phosphorsäure des Wassers. Eine genaue Untersuchung des abfiltrirten und durch Abdampfen ganz stark eingeengten Filtrates liess darüber nicht die geringste Ungewissheit. Jener Niederschlag eignete sich daher vorzüglich zur Bestimmung der Phosphorsäure. Er wurde abfiltrirt, ausgewaschen und in Salzsäure gelöst. Nachdem die Kieselsäure durch Abdampfen im Wasserbade abgeschieden worden war, füllte man die Phosphorsäure mittelst einer Auflösung von molybdänsaurem Ammon in Salpetersäure und führte sie schliesslich nach bekannter Art in pyrophosphorsaure Magnesia über. Erhalten wurden 0,0066 Grm., entsprechend 0,00043 p. M. Phosphorsäure.

16) *Bestimmung des Kalis, Natrons und Lithions zusammen.*

a) 334,14 Wasser wurden mit einer der vorhandenen Schwefelsäure entsprechenden geringen Menge Chlorbaryum versetzt, um die Schwefelsäure abzuscheiden, dann durch Kochen mit reiner Kalkmilch von Magnesia und schliesslich durch Fällung mit kohlensaurem und oxalsaurem Ammon von Kalk und Baryt befreit. Man bestimmte die Alkalien als Chloralkalimetalle. Das Gewicht derselben wurde nicht eher als richtig betrachtet, bis sich dieselben vollkommen rein erwiesen. Obige Wassermenge lieferte 3,4175 Grm., entsprechend 10,22809 p. M.

b) 382,10 lieferten 3,9087, entsprechend 10,22952 „

Mittel 10,22880 p. M.

17) *Bestimmung des Kalis.*

a) Die in 16 a erhaltenen Chlormetalle lieferten reines Kaliumplatinchlorid 0,3826, entsprechend Kali 0,22069 p.M.

b) die in 16 b erhaltenen Chloralkalimetalle lieferten Kaliumplatinchlorid 0,4299, entsprechend Kali 0,21684 „

Mittel 0,21876 p.M.

entsprechend Chlorkalium 0,34627 „

Digitized by Google

18) *Bestimmung des Natrons.*

Gesammtmenge der Chloralkalimetalle nach 16		10,22880
Davon geht ab:		
Chlorkalium nach 17	0,34627	
Chlorlithium nach 14	0,02163	
Summe		0,36790
Rest Chlornatrium		9,86090
entsprechend Natron		5,22899

19) *Bestimmung des Ammons.*

a) 3,5 Liter = 3539,9 Grm. wurden mit etwas Salzsäure in einer Retorte stark concentrirt, der Rückstand mit Kalkmilch destillirt. Die geringe Menge mit den Wasserdämpfen entweichenden Ammoniaks wurde als aus Platinsalmiak erhaltenes Platin bestimmt. Erhalten 0,1436 entsprechend Ammoniumoxyd 0,01066 p.M.

b) 3539,9 Grm. lieferten ferner 0,1434 Platin, entsprechend 0,01065 „

Mittel 0,010655 p.M.

20) *Bestimmung der Gesammtmenge der fixen Bestandtheile.*

321,881 Wasser hinterliessen in einer kleinen Platinschale vorsichtig verdampft 4,2438 Grm. bei 180° C. getrockneten Rückstand, entsprechend 13,18438 p.M.

II. Berechnung der Analyse.

a) Schwefelsaurer Baryt.

Baryt ist vorhanden (13)	0,00066
bindend Schwefelsäure	0,00034
zu schwefelsaurem Baryt	0,00100

b) Schwefelsaurer Strontian.

Strontian ist vorhanden (13)	0,01002
bindend Schwefelsäure	0,00747
zu schwefelsaurem Strontian	0,01776

Digitized by Google

c) Schwefelsaurer Kalk.

Schwefelsäure ist vorhanden (4)		0,01796
davon ist gebunden:		
an Baryt	0,00034	
an Strontian	0,00774	
Summe		0,00808
Rest		0,00988
bindend Kalk		0,00692
zu schwefelsaurem Kalk		0,01680

d) Brommagnesium.

Brom ist vorhanden (2)	0,002486
bindend Magnesium	0,000373
zu Brommagnesium	0,002859

e) Jodmagnesium.

Jod ist vorhanden (2)	0,0000285
bindend Magnesium	0,0000027
zu Jodmagnesium	0,0000312

f) Chlorcalcium.

Kalk in gekochtem Wasser ist vorhanden (12)	0,35395
hiervon ist gebunden an Schwefelsäure (c)	0,00692
Rest	0,34703
entsprechend Calcium	0,24788
bindend Chlor	0,43949
zu Chlorcalcium	0,68737

g) Chlorkalium.

Kali ist vorhanden (17)	0,21876
entsprechend Kalium	0,18161
bindend Chlor	0,16466
zu Chlorkalium	0,34627

h) Chlorlithium.

Lithion ist vorhanden (14)	0,00764
entsprechend Lithium	0,00356
bindend Chlor	0,01807
zu Chlorlithium	0,02163

Digitized by Google

i) Chlorammonium.

Ammoniumoxyd ist vorhanden (19)		0,01065
entsprechend Ammonium		0,00737
bindend Chlor		0,01452
zu Chlorammonium		0,02189

k) Chlornatrium.

Natron ist vorhanden (18)		5,22899
entsprechend Natrium		3,87957
bindend Chlor		5,98133
zu Chlornatrium		9,86090

l) Chlormagnesium.

Chlor ist vorhanden (3)		7,16264
davon ist gebunden:		
an Calcium	0,43949	
„ Kalium	0,16466	
„ Lithium	0,01807	
„ Ammonium	0,01452	
„ Natrium	5,98133	
Summe		6,61807
Rest		0,54457
welcher bindet Magnesium		0,18429
zu Chlormagnesium		0,72886

m) Phosphorsaurer Kalk.

Phosphorsäure ist vorhanden (15)		0,00043
bindend Kalk (3 Aeq.)		0,00051
zu basisch-phosphorsaurem Kalk		0,00094

n) Kohlensaurer Kalk.

In dem beim Kochen entstehenden Niederschlage ist enthalten Kalk (11)		0,84701
Davon ist gebunden an Phosphorsäure (m)		0,00051
Rest		0,84650
bindend Kohlensäure		0,66511
zu einfach-kohlensaurem Kalk		1,51161
entsprechend zweifach-kohlensaurem Kalk		2,17672

Digitized by Google

o) Kohlensaure Magnesia.

Gesammtmenge der vorhandenen Magnesia nach (9)		0,32129
entsprechend Magnesium		0,19277
Davon ist gebunden:		
an Brom (d)	0,000373	
„ Jod (e)	0,000003	
„ Chlor (l)	0,184290	
Summe		0,18467
Rest		0,00810
entsprechend Magnesia		0,01350
bindend Kohlensäure		0,01485
zu einfach-kohlensaurer Magnesia		0,02835
entsprechend zweifach-kohlensaurer Magnesia		0,04320

p) Kohlensaures Eisenoxydul.

Eisenoxydul ist vorhanden (7)	0,01438
bindend Kohlensäure	0,00879
zu einfach-kohlensaurem Eisenoxydul	0,02317
entsprechend zweifach-kohlensaurem Eisenoxydul	0,03196

q) Kohlensaures Manganoxydul.

Manganoxydul ist vorhanden nach (18)	0,00094
bindend Kohlensäure	0,00058
zu einfach-kohlensaurem Manganoxydul	0,00152
entsprechend doppelt-kohlensaurem Manganoxydul	0,00210

r) Kieselsäure.

Kieselsäure ist vorhanden (6)	0,02635

s) Freie Kohlensäure.

Kohlensäure im Ganzen ist vorhanden nach (5)		3,32925
hiervon ist gebunden zu neutralen Verbindungen:		
an Kalk (n)	0,66511	
„ Magnesia (o)	0,01485	
„ Eisenoxydul (p)	0,00879	
„ Manganoxydul (q)	0,00058	
Summe		0,68933
Rest		2,63992
hiervon ist mit einfach-kohlensauren Salzen zu doppelt-kohlensauren verbunden		0,68933
Rest, völlig freie Kohlensäure		1,95059

Digitized by Google

III. Zusammenstellung.

Die Homburger Elisabethen-Quelle enthält:

a) Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet:

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Theilen.	Im Pfd. = 7680 Gran.
Chlornatrium	9,86090	75,73171
Chlorkalium	0,34627	2,65935
Chlorlithium	0,02163	0,16612
Chlorammonium	0,02189	0,16811
Chlorcalcium	0,68737	5,27900
Chlormagnesium	0,72886	5,59764
Jodmagnesium	0,00003	0,00023
Brommagnesium	0,00286	0,02196
Schwefelsauren Kalk	0,01680	0,12902
Schwefelsauren Baryt	0,00100	0,00768
Schwefelsauren Strontian	0,01776	0,13640
Kohlensauren Kalk	1,51161	11,60916
Kohlensaure Magnesia	0,02835	0,21773
Kohlensaures Eisenoxydul	0,02317	0,17795
Kohlensaures Manganoxydul	0,00152	0,01167
Phosphorsauren Kalk	0,00094	0,00723
Kieselsäure	0,02635	0,20237
Summe d. festen Bestandtheile	13,29731	102,12333
Kohlensäure, mit den Carbonaten zu Bicarbonaten verbundene	0,68933	5,29406
Kohlensäure, völlig freie	1,95059	14,98053
Summe aller Bestandtheile	15,93723	122,39792

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Cäsiumoxyd, sehr geringe Spur.
Rubidiumoxyd, geringe Spur.
Thonerde, äusserst geringe Spur.
Nickeloxydul, äusserst geringe Spur.
Kobaltoxydul, geringe Spur.
Kupferoxyd, Spur.
Antimonoxyd, geringe Spur.
Arsensäure, sehr geringe Spur.
Borsäure, geringe Spur.
Fluor, sehr geringe Spur.
Salpetersäure, geringe Spur.
Flüchtige organische Säuren, sehr geringe Spuren.
Nichtflüchtige organische Stoffe, geringe Spuren.
Stickgas, Spur.
Leichtes Kohlenwasserstoffgas, geringe Spur.
Schwefelwasserstoff, geringe Spur.

Digitized by Google

b) Die kohlensauren Salze als Bicarbonate berechnet:

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Theilen.	Im Pfd. = 7680 Gran.
Chlornatrium	9,86090	75,73171
Chlorkalium	0,34627	2,65935
Chlorlithium	0,02163	0,16612
Chlorammonium	0,02189	0,16811
Chlorcalcium	0,68737	5,27900
Chlormagnesium	0,72886	5,59764
Jodmagnesium	0,00003	0,00023
Brommagnesium	0,00286	0,02196
Schwefelsauren Kalk	0,01680	0,12902
Schwefelsauren Baryt	0,00100	0,00768
Schwefelsauren Strontian	0,01776	0,13640
Doppelt-kohlensauren Kalk	2,17672	16,71721
Doppelt-kohlensaure Magnesia	0,04320	0,33178
Doppelt-kohlens. Eisenoxydul	0,03196	0,24545
Doppelt-kohlens. Manganoxydul	0,00210	0,01613
Phosphorsauren Kalk	0,00094	0,00723
Kieselsäure	0,02635	0,20237
Summe	13,98664	107,41739
Kohlensäure, völlig freie	1,95059	14,98053
Summe aller Bestandtheile	15,93723	122,39792

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile (siehe a).

Auf Volumina berechnet beträgt bei Quellentemperatur und Normalbarometerstand:

a) Die völlig freie Kohlensäure:

In 1000 C.C. Wasser	1039,6 C.C.
Im Pfund = 32 Cub.-Z.	33,27 Cub.-Z.

b) Die freie und halbgebundene Kohlensäure:

In 1000 C.C. Wasser	1407,0 C.C.
Im Pfund = 32 Cub.-Z.	45,02 Cub.-Z.

IV. Untersuchung der Gase, welche aus der Elisabethen-Quelle mit dem Wasser ausströmen.

Das Gas, welches der Elisabethen-Quelle frei entströmt, ist fast reine Kohlensäure.

140 C.C. liessen bei wiederholten Versuchen, welche theils am 17. September 1860, theils am 11. April 1863 angestellt wurden, nur 0,1—0,2, im Mittel 0,15 C.C. durch Kalihydrat unabsorbirbares Gas, entsprechend 0,11 Vol. für 100 Vol. Gas.

Digitized by Google

Eine etwas grössere Menge solchen unabsorbirbaren Gases, an der Quelle über ausgekochter Kalilauge aufgefangen und in zugeschmolzenen Glasröhren transportirt, hinterliess über Quecksilber mit Kalilauge zusammengebracht nur 2 C.C. unabsorbirbares Gas. Dasselbe bestand aus Stickgas mit einer geringen Beimischung von leichtem Kohlenwasserstoffgas

Das aus der Elisabethen-Quelle frei ausströmende Gas besteht somit in 100 Vol. aus:

Kohlensäure (nebst einer äusserst geringen Menge Schwefelwasserstoffs)	99,89
Stickgas (nebst einer geringen Menge leichten Kohlenwasserstoffgases)	0,11
	100,00

V. Untersuchung des aus der Elisabethen-Quelle abgesetzten Ochers.

Der im Bassin und dem Ablaufkanal der Elisabethen-Quelle mit grosser Vorsicht unter Aufsicht des Herrn Medicinalrathes Dr. Deetz gesammelte und mir zur Untersuchung überlassene Ocher wurde mit destillirtem Wasser vollständig ausgewaschen und einer genauen Analyse unterworfen.

100 Theile des aus der Elisabethen-Quelle sich bei Luftzutritt abscheidenden Ochers enthalten demnach im bei 100° C. getrockneten Zustande:

Eisenoxyd	63,346	In Salzsäure von 1,12 spec. Gew. löslich.
Kupferoxyd	0,058	
Nickeloxydul	Spuren	
Zinkoxyd	Spuren	
Manganoxydul	Spuren	
Baryt mit Spuren von Strontian	0,156	
Kalk	4,006	
Magnesia	0,149	
Thonerde	0,742	
Phosphorsäure	0,481	
Arsensäure	0,081	
Schwefelsäure	Spuren	
Kieselsäure	0,371	
Kohlensäure	4,639	
Fluor	Spuren	
Wasser	14,113	
Thonerde	1,098	in Salzs. unlöslich.
Eisenoxyd	0,158	
Titansäure	Spuren	
Kieselsäure	10,890	
	100,288	

Digitized by Google

LXXIX.
Ueber die quantitative Bestimmung von Zinn und Antimon.

Von

W. L. Clasen.

Unter den zur quantitativen Trennung des *Zinns* vom *Antimon* vorgeschlagenen Methoden empfiehlt sich vorzüglich die Tookey'sche*), nach welcher das *Antimon* durch Eisen metallisch aus der Lösung beider Metalle gefällt wird, durch Einfachheit, Sicherheit und Schnelligkeit der Ausführung. Die Gay-Lussac'sche, bei welcher zur Fällung statt des Eisens *Zinn* angewendet wird, hat in sofern eine Fehlerquelle, als das Auswaschen des gefällten Antimons wegen der darin noch enthaltenen Zinnflitter mit verdünnter Salzsäure geschehen muss. Hierbei bemerkt man aber, dass, sobald das Zinnchlorür verdrängt ist, sich Antimon löst, was durch die starke Fällung, welche ein in das Filtrat gestellter Zinnstreifen bewirkt, sofort erwiesen werden kann. Bei der Tookey'schen Methode fällt nun diese Fehlerquelle fort, indem das Auswaschen nur Anfangs (um keine Trübung wegen des vorhandenen Zinnchlorürs hervorzubringen) mit heissem Wasser zu geschehen braucht, dem man anfangs *einige Tropfen* Salzsäure zugesetzt hat.

Indessen giebt die Tookey'sche Methode auch nur dann gute Resultate, wenn während der Fällung viel Zinn neben dem Antimon zugegen war, indem sich sonst ein Theil des gefällten Antimons in der Säure wieder löst. Es wurden in dieser Hinsicht mehrere Versuche angestellt.

1) 1,209 Grm. reines Antimon mit etwa 6—10 Mal so viel Zinn in Salzsäure und etwas Salpetersäure gelöst und mit Eisen gefällt gaben:

1,203 Grm. *Antimon* = 99,503 pC.

*) Dies. Journ. LXXXVIII, 435. Die dort ausgesprochenen Bedenken gegen die Methode erledigen sich durch die in meinem Laboratorio angestellten Versuche des Herrn Clasen. E.

Digitized by Google

2) Angewendetes Antimon = 1,803 Grm. Zinn etwa 10 Mal so viel. Wiedergefundenes Antimon:

1,797 Grm. = 99,677 p.C.

3) Angewendetes Antimon = 1,662 Grm. bei *wenig* Zinn (etwa $\frac{1}{3}$—$\frac{1}{4}$). Wiedergefunden:

1,623 Grm. = 97,653 p.C.

4) Angewendetes Antimon = 1,348 Grm. bei *sehr wenig* Zinn. Wiedergefunden:

1,271 Grm. = 94,288 p.C.

Es ist demnach nothwendig, vor der Auflösung der Legirung oder sonstigen Verbindung beider Metalle eine gewogene Menge Zinn (etwa das 8—10fache des Antimons) zuzusetzen, die dann bei Bestimmung des Zinns abgezogen wird.

Zur Fällung wurde bei allen Versuchen das Eisen in Form von dünnem Claviersaitendraht (Stärke = 0,5 Mm.) angewendet. Nach einem angestellten Versuche war der Rückstand dieses Drahtes beim Auflösen in Salzsäure *nicht wägbar*, da der Kohlenstoff bei längerem Erhitzen mit der concentrirten Säure als Kohlenwasserstoff fortgeht.

Das Auswaschen des Antimons geschah auf die oben angegebene Weise mit heissem anfangs angesäuerten Wasser. Da ein schnelles Trocknen des gefällten Antimons nothwendig ist, um die Oxydation zu verhindern, so wird zweckmässig zuletzt mit absolutem Alkohol ausgewaschen, der dann noch durch ein Paar Tropfen Aether verdrängt wird und bei 100° getrocknet. Im Filtrate kann das Zinn nach einer der bekannten Methoden bestimmt werden.

Das gefällte Antimon stellt ein matt grauschwarzes Pulver dar, von dem Fresenius*) sagt, dass es „von Salzsäure, selbst kochender concentrirter, kaum angegriffen wird". Ich habe in Bezug auf diese mit den im hiesigen Laboratorio gemachten Erfahrungen nicht übereinstimmende Angabe noch mehrere Versuche über die *Löslichkeit* des gefällten Antimons in Salzsäure angestellt, wozu verschiedene Mischungen concentrirter Säure (spec. Gew. = 1,15) mit Wasser angewendet wurden.

---

*) Fresenius, Anleitung zur quantitativen Analyse. 5. Aufl. p. 165.

Digitized by Google

I. Behandlung bei gewöhnlicher Temperatur.

Das gefällte Antimon wurde in einem Becherglase mit der Säure übergossen und einige Tage lang unter öfterem Umschütteln der Einwirkung derselben ausgesetzt.

1) *Angewendete Säure:*

Salzsäure = 20 C.C.
Wasser = 20 „

Einwirkung: 4 Tage.	*Einwirkung:* 4½ Tage.
Ang. Antim. = 0,570 Grm.	Ang. Antim. = 0,567 Grm.
Wiedergef. = 0,466 „	Gefundenes = 0,452 „
= 81,75 p.C.	= 79,72 p.C.

2) Salzsäuse = 30 C.C.
Wasser = 15 „

Ang. Antim. = 0,724 Grm.	Ang. Antim. = 0,625 Grm.
Wiedergef. = 0,616 „	Gefundenes = 0,519 „
= 85,08 p.C.	= 82,96 p.C.

3) Salzsäure = 15 C.C.
Wasser = 30 „

Ang. Antim. = 0,613 Grm.	Ang. Antim. = 0,542 Grm.
Gef. „ = 0,471 „	Gefundenes = 0,398 „
= 76,83 p.C.	= 73,45 p.C.

Es löst sich demnach das gefällte Antimon in *kalter, verdünnter* Salzsäure ganz bedeutend und zwar in der verdünnteren mehr als in der ooncentrirteren. Ein Auswaschen mit verdünnter Salzsäure, wie diess bei der Gay-Lussac'schen Methode verlangt wird, darf also unter keiner Bedingung stattfinden. Ebenso muss aber auch eine starke Verdünnung der Lösung vor der Fällung durch Eisen vermieden werden.

II. Behandlung in der Siedhitze.

Das gefällte Antimon wurde mit der verdünnten Säure übergossen, zum anfangenden Sieden erhitzt, der Rückstand abfiltrirt, bei 100° getrocknet und gewogen.

Digitized by Google

1) {Salzsäure = 30 C.C. / Wasser = 15 „ }

Angew. Antimon = 0,647 Grm.
Wiedergef. = 0,570 „
= 88,098 p.C.

2) {Salzsäure = 15 C.C. / Wasser = 30 „ }

Angew. Antimon = 0,645 Grm.
Wiedergef. = 0,574 „
= 88,992 p.C.

Aus diesen Resultaten ergiebt sich, dass, wenn viel überschüssige Säure nach der Fällung des Antimons noch in der Lösung ist, ein Theil des letzteren sich wieder löst.

Bei der Ausführung der Methode muss daher so lange Eisendraht in die bis nahe zum Sieden erhitzte Lösung beider Metalle gebracht werden, als er sich noch löst. Ebenso ist es aber auch nöthig, dass beim Abfiltriren des Antimons alles Eisen sich gelöst haben muss. Man setzt daher, nachdem alles Antimon ausgefällt und alles Eisen scheinbar gelöst ist, noch etwas Salzsäure hinzu, lässt absitzen, decantirt die Flüssigkeit und versucht, ob noch durch Eisen Etwas gefällt wird. Hierdurch ist man einestheils gesichert, dass kein metallisches Eisen, anderentheils, dass kein gelöstes Antimon mehr vorhanden ist.

LXXX.
Ueber das Indium.

Von

F. Reich und **Th. Richter.**

(Fortsetzung.)

Seit unserer letzten Notiz über das neue Metall (dies. Journ. XC, 172) gelang es, dasselbe in etwas grösserer Menge, wenn auch nur wenige Grammen, zu gewinnen, und damit weitere Untersuchungen vorzunehmen, welche die

Digitized by Google

früheren Angaben theils bestätigten, theils erweiterten, theils aber auch berichtigten. Indem wir die erlangten Resultate mittheilen, mag es erlaubt sein, der Vollständigkeit wegen zu wiederholen, was in dem früheren Aufsatze gesagt ist.

Die Gelegenheit, etwas mehr von dem Indium und seinen Verbindungen zu erhalten, war dadurch geboten, dass etwa 200 Pfd. des aus Zinkblende, Schwefelkies und Arsenkies der Hauptsache nach bestehenden Erzes mit Chlorwasserstoffsäure eingetrocknet und einer Destillation unterworfen wurde, welche etwa 43 Pfd. unreines Chlorzink lieferte. Ging auch bei diesem Processe ein Theil des Indiums als sehr flüchtiges Chlorid verloren, so blieb doch das Meiste bei dem Chlorzink. Durch Behandlung des letzteren mit wenig Wasser trennt man eine ganz concentrirte Auflösung von Chlorzink, die gar kein Eisen oder Indium enthält, so dass das letztere in der weit geringeren Menge des Rückstandes enthalten ist, und daraus leichter, zuvörderst als Oxyd, gewonnen werden konnte.

Gegen unsere frühere Angabe, der ein Irrthum zu Grunde lag, fand sich, dass das Oxyd durch Wasserstoffgas sich in der Kugelröhre leicht reduciren lässt, und bei hinlänglicher Hitze in der Glaskugel zu Kügelchen zusammenschmilzt. Diese lassen sich nur zum grösseren Theile von dem Glase abschneiden, während ein Theil fest daran haftet und nur durch Auflösen in Säuren davon getrennt werden kann. Die abgelösten Theile schmelzen unter Cyankalium zu einem Regulus zusammen, wobei jedoch ein kleinerer Theil des Metalles in Staubform an dem Boden des Tiegels haften bleibt. Bei der Reduction des Oxydes durch Wasserstoffgas wird in dem Gasstrome etwas von dem Metalle verflüchtigt, denn das austretende Wasserstoffgas brennt mit schön blauer Flamme, die im Spectroskop die blauen Indiumstreifen sehr gut zeigt. Wird dieses Wasserstoffgas durch vorgeschlagene verdünnte Säuren geleitet, so findet sich in dieser eine kleine Menge Indium, ohne das sich jedoch die blaue Färbung der Flamme des austretenden Gases verliert. Durch Erhitzung der Glasröhre, durch welche das indiumhaltige Wasserstoffgas zieht, wird keine Abscheidung bewirkt.

Digitized by Google

Das *Metall* ist weiss, heller als Zinn, dem Silber sich nähernd. Es ist äusserst weich und sehr ductil, und behält seinen Metallglanz in der Luft und im Wasser, selbst im kochenden. Sein specifisches Gewicht wurde bei zwei Körnern von 327 und 343 Mgrm. zu 7,11 und 7,147, bei einem ausgewalzten Blättchen von 415 Mgrm. zu 7,277 bei 20,4° C. gefunden. Sein Schmelzpunkt ist ungefähr der des Bleis. Auf der Kohle vor dem Löthrohr schmilzt es leicht, treibt mit metallisch glänzender Oberfläche, färbt die Flamme blau und giebt einen in der Wärme dunkel-, in der Kälte hellgelben Beschlag, der sich mit dem Löthrohre schwierig forttreiben lässt. Glasflüsse werden von dem Oxyd nicht gefärbt. Mit Borax geflattert entsteht ein graues Email, mit Phosphorsalz und Zinn erhält man eine graue Perle. — In Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure löst sich das Metall in der Kälte sehr langsam, erwärmt schneller unter Wasserstoffgasentwickelung auf. In Salpetersäure löst es sich auch in der Kälte und bei Verdünnung leicht.

Aus den sauren Auflösungen wird das *Oxydhydrat* durch Ammoniak und durch Kali vollständig gefällt, der Hauptunterschied von Zink und Cadmium. Dasselbe ist rein weiss und von charakteristisch schleimiger Beschaffenheit, weshalb es an den Gefässwänden anhaftet. Es lässt sich jedoch leicht auswaschen. Weinsäure verhindert die Fällung vollständig.

Das *Oxyd* ist in der Wärme, unmittelbar nach dem Verschwinden der Glühhitze, braun und geht bei der Abkühlung durch orangegelb, immer heller werdend, in blasses Strohgelb über.

Schwefelwasserstoff fällt das Indium aus seinen Auflösungen in den stärkeren Säuren der Hauptsache nach nicht, indessen fällt doch aus wenig sauren und verdünnten Auflösungen etwas Schwefelmetall, ähnlich wie es beim Zink der Fall ist. Aber aus der essigsauren Auflösung fällt Schwefelwasserstoff das *Schwefelindium* mit schön gelber Farbe, die an Schwefelcadmium erinnert, aber mehr ins Orange spielt. Diese Fällung dient zur Trennung von Eisen und Mangan. Das gefällte Schwefelmetall ist schleimig, wäscht sich schwierig aus und wird beim Trocknen braun, beim

Digitized by Google

Zerreiben dunkelpommeranzengelb. In der zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt, schmilzt es nicht, ist in der Wärme schwarz, nach der Abkühlung und dem Zerreiben rothbraun. — Setzt man zu einer mit Weinsäure versetzten und dann ammoniakalisch gemachten Auflösung, oder auch zu dem mit Ammoniak gefällten Oxydhydrat Schwefelammonium, so erhält man einen weissen Niederschlag, der vermuthlich ein Sulfhydrat ist und durch Eintrocknen oder Behandlung mit Essigsäure sich in das gelbe Schwefelindium umwandelt. Letzteres wird von Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff aufgelöst.

Das *Chlorid* wird durch Ueberleiten von trocknem Chlorgase über erhitztes Oxyd erhalten. Schneller geht die Chloridbildung vor sich, wenn man dabei das Oxyd mit Kohle mengt. Das Chlorid ist sehr flüchtig und condensirt sich in den kalten Theilen der Röhre zu völlig weissen Krystallblättchen, die sich leicht umsublimiren und dadurch etwas vergrössern lassen. Es ist ungemein hygroskopisch und ähnelt überhaupt dem Chloraluminium. Die Auflösung des Chlorindiums in Wasser zersetzt sich beim Verdampfen des letzteren, so dass sich Chlorwasserstoffsäure und Chlorid verflüchtigen und Oxyd oder ein basisches Chlorid zurückbleibt.

Das *schwefelsaure Salz* krystallisirt schwierig in kleinen weissen Blättchen.

Die ausgezeichnetste Eigenschaft der Substanz bleibt immer die Erscheinung der beiden blauen Linien im Spectroskop bei Erhitzung des Metalls oder seiner bisher versuchten Verbindungen, von welchen Linien die weniger brechbare besonders deutlich ist. Am glänzendsten erhält man sie durch Chlorindium, indessen bewirkt die grosse Flüchtigkeit desselben ein schnelles Vorübergehen der Erscheinung. Zu einer längeren Beobachtung eignet sich besonders das Schwefelindium, welches, auf einem Platindrahte in die Flamme gebracht, die Linien sehr ausdauernd zeigt. Ist die zu prüfende Substanz nicht zu arm an Indium, so erkennt man dieses schon an der eigenthümlichen blauen Färbung der Flamme der Bunsen'schen Lampe.

Digitized by Google

Zur Bestimmung des *Atomgewichtes* wurde reines Metall in Salpetersäure gelöst, das Oxyd durch Ammoniak gefällt und dessen Gewicht bestimmt.

0,5135 Grm. Metall gaben 0,6243 Oxyd, woraus In = 463,4 folgt.

0,699 Grm. Metall gaben 0,8515 Oxyd, woraus In = 458,4 folgt.

Wir ziehen die erstere Bestimmung vor, weil bei der letzteren das Oxyd, welches durch abgesonderte Zerstörung des Filtrums durch Salpetersäure erhalten wurde, sich etwas eisenhaltig zeigte und der Vermuthung Raum gab, dass etwas Eisenoxyd hinzugekommen sei.

Durch Auflösung einer ungewogenen Menge von gut ausgewaschenem, noch feuchten Schwefelindium in Salpetersäure wurden 0,2105 Grm. Indiumoxyd und 0,542 Grm. schwefelsaurer Baryt, welche 0,0746 Schwefel entsprechen, erhalten. Dieses giebt, S = 200 gesetzt, In = 464,9.

Noch wurde versucht, das Atomgewicht durch Reduction des Oxydes mittelst Wasserstoffgases zu bestimmen. Die erhaltenen Resultate waren aber wegen ihrer zu grossen Differenz nicht brauchbar. Wie oben angeführt verflüchtigte sich dabei etwas Indium, was jedoch das Atomgewicht zu niedrig hätte geben müssen. Dass es dagegen immer zu hoch gefunden wurde, mag seinen Grund darin haben, dass durch die schmelzenden Metallkügelchen Oxyd eingehüllt und der Reduction entzogen worden ist.

Die Gewinnung des Indiumoxyds aus der Blende ergiebt sich aus dem Obigen von selbst, es mag jedoch der dabei eingehaltene ziemlich umständliche Weg noch angegeben werden. Die feingeriebene Blende wird in Salpetersalzsäure aufgelöst, und die Auflösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, um Kupfer, Blei, Arsen, Zinn, Kadmium und Molybdän, die alle darin vorkommen, auszufällen. Das vom Niederschlage getrennte Filtrat wird nach vorhergegangener Oxydation mit einem grossen Ueberschusse von Ammoniak versetzt, wodurch das Zink der Hauptsache nach getrennt wird. Der ausgewaschene, vorzugsweise aus Eisenoxyd bestehende Niederschlag wird noch feucht in Essigsäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff behandelt,

Digitized by Google

wodurch das Schwefelindium, mit noch vielem Schwefeleisen, Schwefelzink und Schwefelmangan verunreinigt, niederfällt. Der Niederschlag wird wieder in Chlorwasserstoffsäure unter Zusatz von Salpetersäure gelöst, die Lösung mit überschüssigem Ammoniak versetzt und der Niederschlag schnell abfiltrirt und ausgewaschen. Um die letzten Spuren von Zink und Mangan zu entfernen, ist es rathsam, die letzte Operation zu wiederholen. Durch Auflösung des Niederschlages in Essigsäure und Fällung durch Schwefelwasserstoff erhält man nun einen schön gelben Niederschlag von Schwefelindium. Dasselbe enthielt jedoch immer noch etwas Eisen. Um dieses zu trennen wurde wieder in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, mit Salpetersäure oxydirt und durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak oder kohlensaurem Natron ein kleiner Theil des Indiumoxyds mit allen noch vorhandenem Eisenoxyd ausgefällt. Das davon getrennte Filtrat lieferte dann durch weiteren Zusatz von Ammoniak das reine Oxydhydrat, oder durch kohlensaures Natron in der Siedhitze das reine kohlensaure Oxyd.

Es ergiebt sich übrigens hieraus, dass es an einem Verfahren, den Indiumgehalt in einer Blende quantitativ zu bestimmen, noch fehlt. So viel haben wir ermittelt, dass er in der Himmelfahrter Blende weniger als 0,1 p.C. beträgt.

In allen von uns untersuchten Proben von aus Blende gewonnenem Zink hat sich Indium gezeigt, und daraus lässt es sich leichter gewinnen als aus der Blende selbst.

LXXXI.

Ueber die Prüfung des Indigo.

Die gebräuchlichen Prüfungsmethoden des Indigo gründen sich auf die Wirkung oxydirender Agentien auf das Indigblau, wobei dessen Farbe zerstört wird. Ich habe früher die Methoden von Bolley, Lindenlaub und Penny vergleichend geprüft und gefunden, dass sie mit reinem

Digitized by Google

Indigblau ganz übereinstimmende Resultate liefern (Siehe meinen Grundriss der allgem. Waarenkunde. 5. Aufl. p. 335).

Indessen müssen nothwendig die Nebenbestandtheile des Indigo die Proben unzuverlässig machen. Da sie eben so wie das Indigblau durch das oxydirende Reagens zerstört werden, so muss die Menge des Indigblau durch die Proben zu hoch erhalten werden. In der That habe ich niemals bei der Bereitung von Indigblau mittelst der Küpe auch nur annähernd die Menge von reinem Indigblau aus rohem Indig erhalten können, welche die Oxydationsproben anzeigten. Diess gab Veranlassung zu einer neuen Vergleichung der verschiedenen Prüfungsmethoden des Indigs, welche Herr Stud. chem. K. Frisch aus Dresden in meinem Laboratorio ausgeführt hat, und deren Resultate hier folgen. Dieselben beweisen, dass die Oxydationsproben durchaus kein zuverlässiges Resultat geben, und dass ein solches nur durch die Reductionsprobe erhalten werden kann.

Erdmann.

Zur Vergleichung der gebräuchlichen Prüfungsmethoden des Indigs von Bolley, Penny und Mohr wurden 2 Sorten Indig angewendet, von denen Nr. 1 eine unbekannte Qualität, Nr. 2 aber als feinster Java-Indigo gekauft war.

Nr. 1.	Nr. 2.
1,798 Grm. gaben 0,073 Wasser = 4,6 p.C.	1,444 Grm. gaben 0,067 Wasser = 4,64 p.C.
0,555 Grm. gaben 0,085 Asche = 15,31 p.C.	1,207 Grm. gaben 0,119 Asche = 9,8 p.C.

a) Bolley zerstört den Farbstoff durch eine titrirte Lösung von chlorsaurem Kali, welche er einer kochenden mit Salzsäure vermischten Indiglösung zusetzt. 4,24 Grm. kohlensaures Kali werden zu 1000 C.C. in Wasser gelöst, die Lösung zerstört 10 Grm. reines Indigblau.

b) Penny titrirt die kochende mit Salzsäure versetzte Indiglösung mit saurem chromsauren Kali. 3,75 Grm. saures chromsaures Kali auf 1000 C.C. Wasser sind im Stande 5 Grm. reines Indigblau zu entfärben.

c) Mohr gründet seine Methode auf die oxydirende Eigenschaft der Chamäleonlösung, indem eine Chamäleon-

Digitized by Google

lösung, welche 1 Grm. Eisen oxydirt, 1,348 Grm. reines Indigblau zu entfärben im Stande ist.

Indigo Nr. 1.

0,540 Grm. Indigo in rauchender Schwefelsäure gelöst und mit so viel Wasser verdünnt, dass die Lösung 400 C.C. betrug.

1 C.C. = 0,00135 Gr. Indigo.
100 „ = 0,135 „ „

a) 0,135 Grm. Indig bedurften im Mittel 10 C.C. der normalen chlorsauren Kalilösung, welche 0,100 Grm. reinem Indigblau entsprechen = 74,07 p.C.

b) 0,135 Grm. Indig bedurften 19,8 C.C. normale saure chromsaure Kalilösung, welche 0,099 Grm. reinem Indigblau entsprechen = 73,33 p.C.

c) Die Chamäleonlösung, welche zur Zerstörung von 0,540 Grm. Indigo nöthig war, oxydirte 0,283 Grm. Eisen.

0,283 Eisen = 0,3815 Grm. Indigblau.
= 70,6 p.C.

Java-Indigo Nr. 2.

4,48 Grm. Java-Indigo mit Schwefelsäure gelöst und bis zu 500 C.C. mit Wasser verdünnt.

1 C.C. = 0,00896 Gr. Indigo.
100 „ = 0,896 „ „

a) 0,0896 Grm. Java-Indigo bedurften zur Entfärbung 7,4 C.C. normales chlorsaures Kali, demnach 0,0896 Grm. Indigo = 0,074 Grm. Indigblau = 82,6 p.C.

b) 0,0896 Grm. Indigo wurden durch 15 C.C. saure chromsaure Kalilösung zersetzt, entsprechend 0,075 reinem Indigblau = 83,7 p.C.

c) 0,0896 Grm. Indigo entsprachen 0,0527 Eisen
= 0,0712 Indigblau
= 79,4 p.C.

Da die drei Methoden bei beiden Indigsorten abweichende Resultate gaben, obgleich sie in ihren Resultaten bei Prüfung einer Lösung von reinem Indigblau vollständig übereinstimmten, so versuchte ich die Küpen, sowohl die von Berzelius angegebene, wobei der Indigo mit schwefelsaurem Eisenoxydul und Kalk reducirt wird, als die Fritzsche'sche, nach welcher man das Indigblau durch

Digitized by Google

Traubenzucker und Natron in alkoholischer Lösung reducirt. Beide Methoden gaben übereinstimmende Resultate, die von dem durch die maassanalytischen Methoden gewonnenen Resultaten bedeutend abwichen.

Nr. 1.

a) 5,025 Grm. Indigo Nr. 1 wurden in einer Flasche mit schwefelsaurem Eisenoxydul, Kalk und Wasser zusammengebracht und gut verschlossen digerirt. Die Flasche fasste bis zu ihrem oberen Theilstrich 2510 C.C. Wasser. Nachdem das Indigblau vollständig reducirt war, wurden 1234 C.C. Flüssigkeit, welche also 2,468 reducirten Indigo enthielten, abgezogen. Die Indigweiss enthaltende Flüssigkeit wurde oxydirt und ergab 0,905 Grm. reines bei 100° getrocknetes Indigblau, welche 36,6 p.C. entsprechen.

b) 4,505 Grm. Indigo Nr. 1 wurden nach Fritzsche reducirt. Der Inhalt der Flasche bis zum obersten Theilstrich fasste 670 C.C. Nach der Reduction wurden 446 C.C. abgezogen und oxydirt. Diese 446 C.C. enthielten 2,998 Grm. Indigo und gaben 1,103 Grm. Indigblau = 36,7 p.C.

Nr. 2.

3,117 Grm. Java-Indigo wurden ebenfalls nach der Fritzsche'schen Methode reducirt. Von den 670 C.C. Flüssigkeit wurden 446 C.C. abgezogen, welche 2,0748 Indigo enthielten und 0,947 Indigblau gaben = 45,6 p.C.

Um zu ermitteln, ob bei Anstellung dieser Küpen auch die gesammte Menge Indigblau im Indigo reducirt worden

sei, behandelte ich 4,797 Grm. Indigo von Nr. 1 zu wiederholten Malen nach der Fritzsche'schen Methode, indem ich die reducirte Flüssigkeit abzog und auf den Rückstand neue Mengen von Alkohol, Traubenzucker und Natron brachte. Diese Behandlung setzte ich so lange fort, bis aus der letzten fast farblosen Flüssigkeit keine Spur von Indigblau mehr erhalten werden konnte. Das gewonnene Indigblau wog im Ganzen 1,784 Grm. und entsprach 37,19 p.C., ein Procentgehalt, welcher dem der anderen beiden Küpen nahe entsprechend ist.

Der Grund der grossen Verschiedenheit zwischen den Resultaten der Prüfung auf maassanalytischem Wege und der durch die Reduction kann nur von den Nebenbestandtheilen des Indigs herrühren, und in der verschiedenen Wirkung, welche Chlor und Chamäleon ausüben, liegt wohl auch der Grund, dass die durch Chlor wirkenden Lösungen einen grösseren Gehalt an Indigblau im Indig angeben als das Chamäleon, während beide bei reinem Indigblau übereinstimmende Resultate liefern. Noch grösser werden die Differenzen, wenn man mit Rücksicht auf die nachbleichende Wirkung des Chlors recht anhaltend nach jedesmaligem Zusatz der Normallösung sieden lässt.

Um zu untersuchen, welche von den in dem Indigo neben dem Indigblau enthaltenen Substanzen hauptsächlich nachtheilig auf das Resultat bei den maassanalytischen Methoden einwirken, stellte ich Versuche mit Gemischen aus reinem Indigblau mit Indigbraun und Indigleim an.

100 Theile Indigblau mit 60 Theilen Indigbraun nach Berzelius' Methode dargestellt, gemengt gaben mit Chamäleon 127,5 Theile Indigblau zu erkennen, also 27,5 Th. mehr als wirklich vorhanden.

100 Theile Indigblau mit 60 Theilen Indigbraun und 45 Theilen Indigleim gemengt, forderten eine Menge Chamäleon, welche ebenfalls nur 127,7 Theilen Indigblau entsprach.

Um zu sehen, wie das Indigbraun dem rohen Indigo beigemischt sich verhielte, stellte ich folgende Versuche mit dem schon oben erwähnten Java-Indigo an.

Digitized by Google

a) 0,0896 Grm. Java-Indigo mit 0,02035 Grm. Indigbraun forderten eine Quantität Chamäleonlösung, welche 0,0582 Grm. Eisen entsprach = 0,0784 Indigblau = 87,5 p.C. Ohne Zusatz von Indigbraun fand ich nach dieser Methode 79,4 p.C.; das zugesetzte Braun zeigte mithin 8,1 p.C. Indigblau mehr an als wirklich vorhanden.

b) 0,0896 Grm. desselben Indigs mit 0,02035 Grm. Indigbraun gemengt verbrauchten 8,1 C.C. normales chlorsaures Kali, entsprechend 0,081 reinem Indigblau oder 90,4 p.C. Ohne Indigbraun ergab derselbe Versuch 82,6 p.C.; das Indigbraun zeigte 7,8 p.C. mehr an.

c) 16,5 C.C. normales saures chromsaures Kali verbrauchte ich, um 0,0896 Grm. Java-Indigo mit 0,02035 Grm. Indigblau zu entfärben = 0,0825 Grm. Indigblau = 92,1 p.C. Ohne Braun 83,7 p.C., mehr 8,4 p.C.

LXXXII.

Ueber die Bildung von Kohlenoxydgas während der Absorption des Sauerstoffs durch gewisse vegetabilische Substanzen.

In der eudiometrischen Analyse wird neuerdings sehr häufig pyrogallussaures Kali zur Entfernung des Sauerstoffs angewendet. So vollständig und schnell diess auch geschieht, so ist doch dieses Verfahren mit einem Fehler behaftet, den Boussingault schon im Jahre 1862 bemerkt und in einem der Academie zu Paris eingereichten und versiegelten Schreiben experimentell ins Licht gestellt hat (Compt. rend. LVIII, 891).

Neuerdings ist Boussingault in den Besitz mehrer Thatsachen rücksichtlich desselben Fehlers gelangt und er theilt die Resultate der dahin einschlägigen Versuche ebenfalls mit (Compt. rend. LVIII, 885)*).

*) Vergl. die Angaben von Calvert u. Cloëz d. J. XCII, 330.

Digitized by Google

Nach der früheren Mittheilung beobachtete der Verf., dass 150 C.C. Sauerstoff von 0° und 760 Mm. B. (mit ein wenig Luft vermischt) mit Kalilauge und einer concentrirten Lösung von Pyrogallussäure, die in Löschpapier aufgesogen war, 5 Stunden in Berührung gelassen, einen Rest von 16,55 C.C. hinterliessen; von diesem nahm eine salzsaure Kupferchlorürlösung 6,82 C.C. auf, der Rückstand 9,73 war demnach Stickstoff. Das ursprüngliche Gas wurde verpufft und es erlitt hierbei keine Umänderung, enthielt also nicht etwa zufällig beigemengtes Kohlenoxydgas.

In den späteren Versuchen experimentirte der Verf. mit reinem Sauerstoff und wandte als Absorptionsmittel nicht allein Pyrogallussäure, sondern auch andere organische Substanzen an. Bei allen nachstehend angeführten war das Absorptionsmittel in alkalischer Lösung, denn wenn man einen Papierballen, in welchen Pyrogallussäure und und Kali eingesogen waren, in das Gas einführte, steigerte sich die Temperatur zu heftig, fast bis zur Entzündung, und es gab trockne Destillationsproducte.

Die bei dieser Absorption sich entwickelnde Menge Kohlenoxydgases (oder verbrennlichen Gases) ist in reinem Sauerstoff grösser als in gemischtem; sie scheint aber selbst bei geringem Sauerstoffgehalt doch immer aufzutreten und daher rühren wahrscheinlich die kleinen Differenzen im Sauerstoffgehalt, bei Luftanalysen mit dieser Methode gegenüber der mittelst Verpuffung.

In der folgenden Tabelle sind die Gasvolumina auf 0° und 760 Mm. B. reducirt.

Ursprüngl. Vol. Sauerstoff. C.C.	Unabsorbirter Rest. C.C.	Procent. Gehalt an $\dot{C}$. C.C.	Absorptionsmittel.
81,2	2,77	3,41	5 C.C. Wasser, 2 Grm. $\dot{K}\dot{H}$, 0,8 Grm. Pyrogallussäure.
90,6	0,93	1,02	20 C.C. Wasser, 0,30 Grm. $\dot{K}\dot{H}$, 0,66 Grm. Pyrogallussäure, vorher 5 Papierballen mit pyrogalluss. Kali.

Digitized by Google

Ursprüngl. Vol. Sauerstoff. C.C.	Unabsorbirter Rest. C.C.	Procent. Gehalt an $\dot{C}$. C.C.	Absorptionsmittel.
107,1	0,43	0,40	4 C.C. Kalilösung mit 0,60 Grm. $\dot{K}\dot{H}$ und 4 C.C. Pyrogallussäure mit 1,32 Grm. Säure.
105,4	0,63	0,60	wie vorher.
103	1,42	1,38	3 C.C. Wasser mit 0,45 Grm. $\dot{K}\dot{H}$ und 1 Grm. Gallussäure, dann 5 C.C. Wasser mit 0,8 Grm. $\dot{K}\dot{H}$.
194,93	6,27	3,21	6 C.C. Wasser mit 2 Grm. Gerbsäure und 10 C.C. Wasser mit 1,5 Grm. $\dot{K}\dot{H}$.
87,2	2,54	2,91	

Wenn die stark alkalische Pyrogallussäurelösung lange Zeit mit dem Gas in Berührung bleibt, so tritt allmählich noch eine Volumverminderung ein, welche man meistens der langsamen Absorptionskraft für die letzten Antheile des Sauerstoffs zugeschrieben hat. Diess scheint aber irrig, vielmehr wird es das während des ersten Stadiums gebildete Kohlenoxyd sein, welches später durch die Kalilauge langsam absorbirt wird, wie schon Berthelot beobachtet hat.

Will man den Sauerstoffgehalt eines Gemenges entfernen und es kommt auf einige Tausendtel nicht an, so ist die Pyrogallussäure immerhin ein ausgezeichnetes Mittel.

Die Gallussäurelösung färbt sich, wenn sie nicht mit hinreichendem Ueberschuss von Kali in Berührung ist, anfangs grün und absorbirt den Sauerstoff nicht vollständig, erst wenn genug Kali da ist, färbt sie sich rothbraun und verschluckt schnell und vollständig den Sauerstoff — eine Beobachtung, die Chevreul schon 1820 gemacht hat.

Die gerbsaure Kalilösung wird bei der Absorption roth.

Digitized by Google

LXXXIII.

Ueber die Mengen von Hippursäure im menschlichen Urin

theilt Thudichum (Journ. of the Chem. Soc. [2.] vol. II. p. 54) eine Reihe Untersuchungen mit, aus denen wir als Hauptresultat entnehmen, dass die Quantität Hippursäure, welche ein gesunder, erwachsener Mensch bei guter gemischter Nahrung während 24 Stunden secernirte, von 0,169 Grm. bis 0,315 Grm., ja bis 1,0 Grm. variirte, und dass diese Quantität regelmässig durch den Genuss von Pflaumen (*green-gages*) im Verhältniss zur Anzahl oder Quantität der genossenen Früchte vermehrt wurde. Die grösste Quantität Hippursäure, welche innerhalb 24 Stunden im Urin ausgeschieden wurde, betrug 1,940 Grm.

Zur quantitativen Bestimmung wählte der Verf. zuerst folgendes Verfahren:

Der Urin wurde im Wasserbade zur Trockniss verdampft, mit Salzsäure, Aether und ein wenig Alkohol behandelt; die Extraction wurde mit 6 Portionen Aether wiederholt; die vereinigten ätherischen Extracte wurden mit kleinen Portionen Wasser gewaschen und dann durch Abdestillation des Aethers concentrirt; der Rückstand wurde mit ein wenig Wasser gefällt, zur Krystallisation stehen gelassen, die Krystalle auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen, im Dampfbade getrocknet und in bedeckten Gläsern gewogen. Das Wasser, mit dem der Aether gewaschen worden war, wurde verdunstet und zur Krystallisation bei Seite gestellt; dadurch wurde auch noch eine beträchtliche Quantität von Hippursäure gewonnen, und die ganze Analyse zeigte, dass der analytische Process verändert werden musste, um einen Verlust zu vermeiden, welcher durch Waschen der ätherischen alkoholhaltigen Lösung verursacht wird. Dieses bewirkte der Verf., indem er das Extract des Urins zu einem dicken Syrup verdunsten liess, ihn noch warm in eine verstöpselte Flasche brachte, die letzten Spuren des Rückstandes mit der noth-

Digitized by Google

wendigen Quantität Salzsäüre aufnahm und das Ganze tüchtig mit grossen Quantitäten wasserfreien Aethers schüttelte.

Auf diese Weise sonderten sich Extract und Aether fast augenblicklich, und nur selten war Zusatz von Alkohol nothwendig. Der Aether nahm weit weniger Harnstoff auf, als er bei Anwesenheit von Alkohol gethan haben würde. Nach der Destillation wurde eine geringe Quantität eines röthlichgelben Rückstandes erhalten, welcher mit ein wenig Wasser gemischt und der Krystallisation überlassen wurde. Die Krystalle wurden immer so lange gewaschen, bis die Waschwasser farblos waren, dann zunächst durch Pressen zwischen Fliesspapier, hierauf durch Aussetzen an die Luft, dann über Schwefelsäure und zuletzt bei 100° C. im Dampfbade getrocknet.

LXXXIV.

Notizen.

1) Silberspiegel auf Glas.

In der am 13. August abgehaltenen Sitzung des physikalischen Vereins zu Frankfurt a. M. referirte Prof. Böttger über die neue von Dr. Bothe in Saarbrücken entdeckte Methode, Glas mit einer Schicht spiegelglänzenden Silbers zu bekleiden (s. dies. Journ. XCII, 191). Aehnliche bis jetzt bekannt gewordene Verfahrungsweisen lassen noch manches zu wünschen übrig, wogegen das hier in Rede stehende, seiner Wohlfeilheit und leichten Ausführbarkeit wegen, und da es bei jeder Temperatur die untadelhaftesten Resultate giebt, vor allen bis jetzt publicirten Methoden unstreitig den Vorzug verdient. Das eigentlich Neue und Eigenthümliche dieser Methode besteht in der Benutzung eines merkwürdigen Reductionsmittels, nämlich eines von Dr. Bothe entdeckten Silbersalzes mit einer neuen organischen Säure, welche er Oxyweinsäure genannt

Digitized by Google

Dieses Reductionsmittel erhält man, wenn man gewöhnliches frisch gefälltes weinsaures Silberoxyd in einer hinreichenden Menge destillirten Wassers in der *Siedhitze* anhaltend behandelt, respective löst. Die erkaltete Lösung enthält jetzt das neue Silbersalz mit der erwähnten stark reducirenden Eigenschaft. Nach einer von Prof. Böttger ermittelten etwas vereinfachten Weise lässt sich das Bothe'sche neue Versilberungsverfahren des Glases folgendermaassen in Ausführung bringen: Die Reductionsflüssigkeit erhält man hiernach, indem man 1 Drachme salpetersaures Silberoxyd (sogenannten Höllenstein) in circa 1 Unze Wasser löst und diese Lösung in eine ins heftigste Sieden gebrachte Auflösung von weinsaurem Kali-Natron, sogenanntem Seignettesalz (bestehend aus 48 *Gran* dieses Salzes und 48 *Unzen* Wasser) nach und nach einschüttet, das Ganze circa 5—10 Minuten im Sieden erhält, dann erkalten lässt und filtrirt. Als Versilberungsflüssigkeit dient das salpetersaure Silberoxyd-Ammoniak, in welcher man jedoch das Ammoniak nicht vorwalten lassen darf. Man erhält dieselbe, indem man 1 Drachme Höllenstein in circa 1 Unze destillirten Wassers löst, dazu so lange Aetzammoniakflüssigkeit tropfenweise hinzufügt, bis die hierdurch entstehende Trübung oder der Niederschlag eben wieder zu verschwinden beginnt, dann schliesslich noch 12 Unzen Wasser zusetzt und filtrirt. Will man nun ein Plan- oder Hohlglas versilbern, so vermischt man von dieser Versilberungsflüssigkeit und der erwähnten Reductionsflüssigkeit *gleiche Raumtheile*, überdeckt oder füllt in circa ½ Zoll dicker Schicht mit diesem Gemisch die Gläser, und hat dann die Freude, schon nach Verlauf von 10 *Minuten* (und nicht, wie nach Bothe's Angabe, in 3—4 Stunden) die Gläser mit einer spiegelglänzenden Schicht Silbers bekleidet zu sehen. Wiederholt man diesen Process noch ein einziges Mal, so erlangt die Silberschicht eine solche Stärke, dass sie völlig undurchsichtig erscheint und nun die Rückseite derselben zum Schutz mit einem Firniss überzogen werden kann.

Digitized by Google

2) Ueber eine neue Verzierung von Glasscheiben.

Von Prof. Böttger.

Ein sowohl in wissenschaftlicher wie in industrieller Hinsicht recht interessantes, dabei ausserordentlich leicht in Ausführung zu bringendes Verfahren, Glasgefässe aller Art, insbesondere *Glasscheiben* mit einem *festhaftenden krystallinischen Ueberzuge* zu versehen, ward mir jüngst von Herrn F. Kuhlmann jun. in allgemeinen Umrissen mitgetheilt und hiernach von mir weiter experimentell verfolgt. Ich habe dabei die überraschendsten Resultate erlangt, die nicht mehr zweifelhaft lassen, dass das erwähnte Verfahren in Kurzem schon bei der Decoration z. B. von Pavillon- und Vorplatz-Fenstern und dergl. werde eine praktische Anwendung finden.

Man löse zu dem Ende in möglichst concentrirten Salzsolutionen, z. B. schwefelsaurem Zinkoxyd, schwefelsaurer Magnesia u. s. w. eine entsprechende Menge *Dextrin* (weniger gut eignen sich arabisches Gummi und Traganth) auf, filtrire das Gemisch durch weisses Fliesspapier, bestreiche mit dem klaren Filtrate (unter Mitanwendung eines feinen breiten Pinsels) Glasscheiben *gleichförmig dünn*, und lasse dieselben dann *bei gewöhnlicher mittlerer Temperatur* etwa eine Viertelstunde lang ruhig in wagrechter Lage liegen. Bei der langsam erfolgenden Verdunstung des Wassers sieht man nun innerhalb dieser kurzen Zeit, nach gehöriger Ausführung, allmählich auf den Glastafeln wundervoll schöne Krystallgruppen (den Eisblumen auf gefrornen Fensterscheiben frappant ähnlich) sich bilden, die dem Glase so fest anhaften, dass sie eine starke Reibung vertragen, übrigens aber auch durch nachträgliches Bestreichen mit einer alkoholischen Schellacklösung dauernd fixirt werden können. Einen besonders schönen Effect gaben bei durchfallendem Lichte *farbige* Glasscheiben, weshalb solche in vielen Fällen auch zur Ausschmückung, z. B. von Corridoren u. dergl., eine recht nützliche Anwendung finden dürften.

Für wissenschaftliche Zwecke, z. B. um Krystalle auf ihr optisches Verhalten, unter anderen auf ihr Verhalten

Digitized by Google

zu polarisirtem Lichte zu prüfen, genügt es, die erwähnten mit krystallinischen Gebilden versehenen Glasscheiben mit einer Auflösung von Collodium zu überschütten und das trockne Collodiumhäutchen dann vorsichtig davon abzuheben. Verfährt man behutsam dabei, dann gelingt es leicht, die ganze Krystallgruppe von der Glastafel abzuheben und sie dem glashellen dünnen Collodiumhäutchen einzuverleiben.

---

3) Kohlung des Eisens durch Cementation.

Die so viel besprochene Frage über die Bedingungen, unter denen Eisen in Gusseisen oder Stahl verwandelt wird, hat F. Margueritte durch neue Versuche behandelt (Compt. rend. t. LIX, 139).

Er ging auf das alte Experiment Guyton Morveau's zurück, welcher Eisen mit Diamant glühte, suchte sich aber gegen die Einwürfe, die man den Schlussfolgerungen aus diesem Versuche machen kann, zu sichern, indem er das Erhitzen des Eisens in reinem Wasserstoff und in völlig für die Heerdgase undurchdringlichen doppelt glasirten Porcellanröhren vornahm. In letzteren befand sich, auf den Rändern eines kleinen Porcellanschiffchens liegend, eine sehr feine Stabeisenlamelle, die vorher lange Zeit in einem Wasserstoffstrom geglüht war, und auf ihr lag der vorher rothgeglühte Diamant. Nachdem der Wasserstoffstrom mehrere Stunden durch die Röhre gegangen, wurde letztere schnell bis zur hellen Rothgluth gebracht und dann erkalten gelassen.

Man fand: der Diamant hatte das Eisen durchbohrt und neben ihm im Schiffchen lag eine kleine Kugel von Gusseisen. Dasselbe Resultat gaben 5 kleine Diamanten und als eine grössere und eine dickere Eisenlamelle genommen wurde, blieb der Diamant eingeschmolzen darin stecken.

Als man einen 1½ Millim. dicken Eisendraht halb eingetaucht in groben Diamantstaub, der in einem Platinschiff-

Digitized by Google

chen sich befand, erhitzte, verwandelte sich die eingetauchte Hälfte in Stahl, die andere nicht. Bei Anwendung von Graphit oder Zuckerkohle verwandelte sich der Draht in sehr hoher Temperatur in Gusseisen, bei etwas niedrigerer Temperatur dagegen in sehr harten feinkörnigen Stahl, so weit er in Kohle eintauchte, der andere Theil blieb weiches Eisen. Also fand keine Bildung von gekohltem Wasserstoff statt.

---

4) Die Gase des Weins.

Nach den Beobachtungen von Berthelot und de Fleurieu (Compt. rend. LVII, 398) bestehen die Gase, welche in einem auf Flaschen gezogenen Wein aus Formichon vom Jahr 1859 gelöst sind, aus wenig Kohlensäure und Stickstoff. Die Kohlensäure nimmt ab in *dem* Maass als die Periode der Gährung weiter zurück liegt. Der Stickstoff betrug etwa 20 C.C. pro Liter; er wurde durch reine Kohlensäure aus dem Wein ausgetrieben.

Keine Spur von Sauerstoff konnte darin entdeckt werden, zum Beleg für die von Berthelot schon früher gemachten Angaben (s. dies. Journ. XCI, 93) über die Anwesenheit eines ungemein oxydablen Stoffes im Wein.

---

5) Ueber das Messen hoher Temperaturen.

Die Beobachtung über die Wasserbildung, welche E. Becquerel in seinem Platinpyrometer machte und bald durch eine vom Platin ausgehauchte gasige Materie, bald durch eine Absorption des Luftsauerstoffs von Seiten des Quecksilbers der Manometer zu erklären suchte (s. dies. Journ. XCI, 73) haben H. St. Cl. Deville und Troost (Compt. rend. LVII, 894) auf den wahren Grund zurückgeführt und experimentell bestätigt. Die Ursache ist keine andere, als dass das Platinrohr in hoher Temperatur für Wasserstoff durchdringbar wird und folglich bei Anwesenheit von Sauerstoff Wasserbildung stattfinden kann.

Digitized by Google

Die Verf. schmiegten sich Becquerel's Verfahren an und kitteten mit Thon ein dickes Platinrohr ohne Löthnaht in ein irdenes Rohr ein, welches in einem Windofen mit Retortenkohlen erhitzt wurde. Durch das Platinrohr, welches zuvor im Vacuo bei 200—300° getrocknet war, trat auf einer Seite ein trockner Luftstrom ein (1—2 Liter pro Stunde) und passirte am anderen Ende durch tarirte Chlorcalciumröhren. Sobald das Platin roth glühte, zeigten sich Wasserdämpfe (in der ersten Stunde 0,035 Grm.), die bei stärkerem Heizen verschwanden, da die Kohle anfangs ihren Wasserstoff abgegeben. Stellte man aber eine Schale mit Wasser in den Aschenfall, so erschien im Platinrohr wieder Wasser (eben so viel wie im Beginn des Versuchs).

Die Siedepunktsbestimmungen bei hoher Temperatur, deren Zahlen Becquerel gegen die der Verf. als richtig aufrecht erhalten will, erkennen die Verf. ebenfalls nicht als überzeugend an, bis sie durch die Kenntnissnahme von dem Verfahren Becquerel's als widerlegt sich bekennen müssten. Sie schliessen vielmehr aus den oberflächlichen bis jetzigen Angaben Becquerel's, dass das Verfahren nicht ganz fehlerfrei war.

Ein neuer Versuch in demselben Apparat von Eisen mittelst Zinkgas ergab ihnen bei Anwendung von Jod nahezu dieselbe Temperatur wie früher nämlich 1039° anstatt 1040°.

---

6) Quantitative Bestimmung des Schwefels.

Hierüber giebt David S. Price (Journ. of the Chem. Soc. [2.] vol. II, Febr.) eine Notiz unter Anführung eines Experimentes, woraus hervorgeht, dass das Vorhandensein des Schwefelkohlenstoffs im Leuchtgase unter Umständen eine Quelle des Fehlers bei der quantitativen Schwefelbestimmung sein kann. Wählt man nämlich die Methode der Schmelzung der Substanz mit Salpeter, und findet dabei ein Uebersteigen der Schmelze auf die äussere Seite des Tiegels statt, so dass die Verbrennungsgase auf die Schmelze wirken, so kann eine erhebliche Ungenauigkeit des Resultates eintreten, indem der Schwefel des Schwefelkohlenstoffs

Digitized by Google

zu schwefliger Säure oxydirt wird, und diese zu Schwefelsäure oxydirt sich mit dem Kali verbindet. Der Verf. liess u. A. die Flamme eines Bunsen'schen Brenners auf ein geringe Quantität geschmolzenen Salpeters direct einwirken und erhielt nach $\frac{3}{4}$stündiger Einwirkung eine Menge Schwefelsäure, welche 12 Milligrm. Schwefel entsprach — eine Quantität, die grösser ist, als die, welche in 5 Grm. grauem Roheisen enthalten ist.

---

7) Ueber das Wolfram.

J. Persoz und Jules Persoz (Compt. rend. t. LVIII, p. 1196) haben die Untersuchungen über das Wolfram, welche der eine von ihnen begonnen hatte (d. Journ. XCI, 507), weiter fortgesetzt und es ist ihnen dabei gelungen, eine Methode zur Trennung des Wolframs in mehrere Körper aufzufinden.

Die grosse Verschiedenheit der Chlorüre, welche das Wolfram liefert, die Anomalien, welche gewisse wolframsaure Salze zeigen und endlich die so widersprechenden Angaben verschiedener Chemiker über die Eigenschaften der Wolframsäure, sowie über die Menge des darin enthaltenen Sauerstoffs, alle diese Umstände beweisen zur Genüge die zusammengesetzte Natur des Wolframs.

Die Verf. führen vorläufig nur an, dass sie im Wolfram mehrere Elemente gefunden haben, welche Säuren liefern, von denen die eine vollkommen weiss ist, und welche sehr verschiedene Mengen Sauerstoff enthalten. Eins dieser Elemente bildet mit Sauerstoff aber zwei Verbindungen mit basischem Charakter und giebt Salze, welche in Minimo farblos, in Maximo gelb, ähnlich dem Chlorgold sind.

Digitized by Google

8) Löslichkeit des salpetersauren Natrons.

E. J. Maumené (Compt. rend. t. LVIII, p. 81) fand folgende Werthe:

In 100 Th. Wasser lösen sich:

bei 0° C.	70,94	Th.	geschmolzenes	salpetersaures	Natron.
„ 10° „	78,57	„	„	„	„
„ 20° „	87,97	„	„	„	„
„ 30° „	98,26	„	„	„	„
„ 40° „	109,01	„	„	„	„
„ 50° „	120,00	„	„	„	„
„ 60° „	131,11	„	„	„	„
„ 70° „	142,31	„	„	„	„
„ 80° „	158,72	„	„	„	„
„ 90° „	165,55	„	„	„	„
„ 100° „	178,18	„	„	„	„
„ 110° „	194,26	„	„	„	„
„ 119,4° „	213,43	„	„	„	„

---

9) Zeiodelit.

Mit diesem Namen wird gegenwärtig eine durch Zusammenschmelzen von etwa 20—30 Th. Schwefel mit 25 Th. Glaspulver oder Bimsteinpulver erhaltenes Gemenge bezeichnet, das wegen seiner Härte und Haltbarkeit zu vielen technischen Zwecken verwendet werden kann, als Kitt u. s. w. Ein derartiges Gemisch aus 1 Schwefel und 2 feinen Sand wendet Herr Dr. Künzel, Director der Nickelfabrik zu Val Benoit bei Lüttich, zur Ausfüllung von Bassins, zum Aufbewahren stark saurer Laugen mit Vortheil an. Der sogenannte Zeiodelit kann auch beliebig durch Zusatz von Mineralfarben gefärbt werden.

---

10) Bildung der unterschwefligen Säure.

Dieselbe Vermuthung über die Ursache der L. Hofmann'schen Reaction zur Entdeckung des Phosphors mittelst Schwefelammon, welche ich bei Besprechung von Huppert's und Specht's Mittheilungen äusserte (s. dies. Journ. XC, 128) hat auch A. Fröhde (Ann. d. Chem. u.

Digitized by Google

Pharm. CXXX, 127) gefasst und die Bildung der unterschwefligen Säure aus dem Schwefelammon direct durch neue Versuche nachgewiesen. Der Verf. fand, dass beim Eindampfen des Schwefelammons nicht bis zur Trockniss geschritten werden darf, widrigenfalls Ammoniak weggeht und auch die unterschweflige Säure sich zerlegt. Bis nahe zur Trockne verdampft, besitzt die Flüssigkeit alle Reactionen des unterschwefligsauren Ammoniaks. W.

---

11) Existenz mehrerer riechender und homologer Fettsäuren in den Früchten von Gingko biloba.

Die Früchte eines im botanischen Garten zu Montpellier cultivirten Baumes Gingko biloba riechen nach A. Béchamp (Compt. rend. t. LVIII, p. 135) ähnlich wie ein Gemisch von Valeriansäure und Buttersäure, in welchem erstere Säure vorwiegt. Der Verf. destillirte desshalb den Saft der pflaumenähnlichen Früchte dieses Baumes und fand darin in vorwiegender Menge: Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure und Capronsäure, ausserdem sehr kleine Quantitäten von Valeriansäure und eine Säure von den Eigenschaften der Propionsäure, denn sie gab mit Natron und Blei unkrystallisirbare Salze. Letzteres schmeckte süss und lieferte beim Verdampfen einen in Wasser sehr löslichen gummiartigen Rückstand.

Es finden sich somit alle zwischen der Essigsäure und Capronsäure stehenden Säuren im Pflanzenreiche, und die Gingkofrüchte ist zugleich die erste Frucht, in welcher die Essigsäure in grösserer Menge vorkommt.

Die von Peschier aus den Früchten dieses Baumes erhaltene und von ihm Gingkosäure benannte Säure hielt schon Trommsdorff für unreine Essigsäure.

---

12) Caproylchlorür, $C_{12}H_{11}O_2Cl$.

Die von Béchamp aus den Gingkofrüchten erhaltene Capronsäure gab ihm Gelegenheit zur Darstellung des *Ca-*

Digitized by Google

proylchlorür, indem er das Monohydrat der Säure mit Phosphorchlorür behandelte (Compt. rend. t. LVIII, p. 136). Dieses Chlorür ist eine farblose sehr bewegliche, unangenehm riechende Flüssigkeit, raucht viel weniger stark an der Luft als die Chlorüre des Butyryl und Valeryl, das spec. Gew. ist wenig höher als das des Wassers, denn es sinkt langsam in demselben unter und zersetzt sich dabei in Chlorwasserstoff und Capronsäurehydrat, ähnlich wie seine Homologen, obwohl viel langsamer, wie man das voraussehen konnte. Sein Siedepunkt liegt zwischen 136 und 140°, bei jeder Rectification zersetzt sich aber ein kleiner Theil und das in der Retorte Zurückbleibende nimmt einen angenehmen ätherischen Geruch an.

---

13) Ueber das flüchtige Oel der Muskatnuss.

Wenn man nach J. Cloëz (Compt. rend. t. LVIII, p. 133) die gepulverten Muskatnüsse mit Wasser destillirt, so erhält man nur einen Theil des in denselben enthaltenen flüchtigen Oeles, welches die Ursache des aromatischen Geruchs und scharfen Geschmacks dieser Nüsse ist. Vortheilhafter ist es, die gröblich gepulverten Nüsse mit Schwefelkohlenstoff oder mit Aether auszuziehen, die Flüssigkeit im Wasserbad abzudestilliren und dann den butterartigen Rückstand im Oelbad bei 200° abzudestilliren oder noch besser das flüchtige Oel daraus durch einen Dampfstrom abzutreiben.

Das auf solche Weise gewonnene Muskatöl ist keine bestimmte chemische Verbindung, es beginnt bei 160° zu sieden. Das Thermometer steigt rasch auf 168°, bleibt hier lange Zeit stehen und erhöht sich noch bis 210°.

Unter 175° geht ungefähr 95 p.C. des ganzen Oeles über. Das Destillat hat alle Eigenschaften eines Kohlenwasserstoffs, der durch Behandlung mit einigen Kalistücken in der Kälte und abermaliger Destillation über etwas Natrium vollkommen rein erhalten wird.

In diesem Zustande bildet derselbe eine sehr bewegliche farblose Flüssigkeit, welche bei —18° noch nicht fest

Digitized by Google

wird, bei 15° das spec. Gew. 0,8533 und bei 244° die Dampfdichte 4,866 hat. Es siedet gleichmässig bei 165°, destillirt ohne Veränderung über und dreht die Polarisationsebene nach Links, sein Drehungsvermögen ist gleich —13,5°.

Sein Geruch erinnert an den der Muskatnüsse, im verdünnten Zustand riecht es mehr citronenähnlich, es schmeckt scharf und brennend.

Das Muskatöl hat dieselbe Zusammensetzung wie das Terpentinöl; die Analyse gab 87,664 C und 11,814 p.C. H; das Terpentinöl enthält 88,2 C und 11,8 H. Auch die Dampfdichtebestimmung bestätigt die Formel $C_{20}H_{16}$, gefunden 4,866, berechnet auf 4 Vol. 4,7144.

Ueber Quecksilber mit Luft zusammengestellt absorbirt es langsam Sauerstoff und verliert dabei seine Dünnflüssigkeit. Von Chlor wird es lebhaft angegriffen unter Entwickelung von Chlorwasserstoff und Bildung eines zähen nicht krystallisirbaren chlorirten Products; ebenso wirkt Brom.

Wasser löst eine kleine Menge des Oels, absoluter Alkohol löst dasselbe vollständig. Ein Gemenge von Oel, Alkohol und Salpetersäure während 4 Monaten sich selbst überlassen gab keine Krystalle eines Hydrats, es unterscheidet sich unter anderen dadurch das flüchtige Muskatöl vom Terpentinöl.

Salpetersäure greift das Oel heftig an, es entwickeln sich salpetrige Dämpfe und das Endproduct der Reaction enthält oxalsaures Ammoniak, sowie einige andere nicht näher untersuchte Verbindungen. Concentrirte Schwefelsäure löst das Oel unter Braunfärbung, beim Erhitzen des Gemenges entweicht schweflige Säure.

Lässt man einen langsamen Strom von Chlorwasserwasserstoffgas in das kalte Oel treten, so wird es reichlich absorbirt, es entsteht ein flüssiges Hydrochlorat aber kein festes wie bei Terpentinöl und es giebt diese Reaction ein zweites gutes Unterscheidungsmerkmal für beide Oele.

Dieses flüssige Hydrochlorat siedet bei 194° und destillirt im reinen Zustande, ohne Veränderung über. Es ist farblos, riecht nicht sehr angenehm aromatisch, ähnlich wie der feste Terpentincampher, hat bei 15° das spec. Gew.

Digitized by Google

0,9827 und ist ohne Wirkung auf das polarisirte Licht. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{20}H_{16}$, HCl. Es ist mithin ein Monohydrochlorat entstanden durch Verbindung gleicher Volumen der Wasserstoffsäure und des als gasförmig vorausgesetzten Kohlenwasserstoffs. Die Analyse des Hydrochlorats gab:

	Gefunden.	Berechnet.
C	69,99	69,56
H	10,25	9,86
Cl	19,57	20,58
	99,81	100,00

Das Hydrochlorat zersetzt sich sehr langsam bei 160°; mit einer alkoholischen Kalilösung bildet es Chlorkalium, Wasser und den ursprünglichen Kohlenwasserstoff; Einfach-Schwefelkalium in alkoholischer Lösung zersetzt es ebenso unter Bildung von $C_{20}H_{16}$, HS; Ammoniak zersetzt es zwar auch, giebt aber keine stickstoffhaltige Verbindung.

Das flüchtige Muskatöl ist demnach eine ganz bestimmte Verbindung, die isomer mit Terpentinöl ist, sich von diesem aber durch einige chemische Reactionen gut unterscheidet; am meisten nähert es sich dem Thymen, das aber bekanntlich ohne Wirkung auf das polarisirte Licht ist.

---

14) Ueber das Spectrum des Thalliums.

J. Nicklès (Compt. rend. t. LVIII, p. 132) hat gefunden, dass gewisse Thalliumverbindungen die Flamme nicht grün färben und also auch nicht die charakteristische grüne Thalliumlinie im Spectroskop geben. Es sind diess die Verbindungen, welche Natrium und besonders Chlornatrium enthalten. Die gelbe Natronflamme und der gelbe Strahl verdecken die grüne Thalliumlinie vollständig.

Das in kaltem Wasser unlösliche Chlorthallium ist löslich in gesättigter Kochsalzlösung; wenn man z. B. Chlornatriumlösung einer Lösung von essigsaurem Thallium zusetzt, so entsteht zwar ein Niederschlag von Chlorthallium, die Flüssigkeit enthält aber bedeutende Mengen von letzterem gelöst und färbt die Flamme dennoch nicht grün.

Digitized by Google

Wenn man desshalb im Sonnenspectrum keine der charakteristischen Thalliumlinie entsprechende Fraunhofer'sche Linie beobachtet hat, so ist diess durchaus noch kein Beweis, dass dieses Metall nicht auf der Sonne vorhanden ist. Seine Reaction wird verdeckt durch eine gewisse Menge Natron, welches bekanntlich in grosser Menge auf der Sonne existirt.

Dieses Verdecken der Thalliumlinie durch die des Natrons muss aber auch bei gerichtlichen Untersuchungen in Vergiftungsfällen beachtet werden, weil sich in solchen das Thallium fast immer in Gegenwart von Natronverbindungen findet, und dasselbe findet endlich auch bei Untersuchung von Mineralwässern statt. Man muss in solchen Fällen das Thallium entweder mit reinem Zink, durch die galvanische Säule, durch Schwefelammonium oder durch Jodkalium ausfällen.

Was das Jodkalium anlangt, so hat sich der Verf. überzeugt, dass es sowohl mit Chlor- als auch mit Bromthallium den gelben Niederschlag des Jodürs giebt, und dass letzteres zwar unlöslich in Jodkalium, aber ziemlich löslich in destillirtem Wasser ist. (Vergl. Werther, dies. Journ. XCII, p. 129. D. Red.)

---

15) Ueber den Zahnkitt aus Zinkoxyd und Zinkchlorid

theilt Dr. Kubel (Dingl. polyt. Journ. 173. 48) mit, dass es zur Hervorbringung einer guten Kittmasse durchaus nothwendig sei, das Zinkoxyd in einem Zustande grosser Dichtigkeit zu verwenden. Schon Sorel giebt an, dass die Masse um so härter sei, je concentrirter das Chlorid und je schwerer das Zinkoxyd war. Kubel giebt folgendes Verfahren zur Bereitung eines für den Zweck geeigneten Zinkoxyds an. Käufliches Zinkoxyd (reines Zinkweiss) wird mit so viel concentrirter Salpetersäure befeuchtet, dass das Pulver vollständig mit der Säure getränkt ist, wobei sich die Masse stark erwärmt und zusammenballt. Die erhaltene etwas feuchte krümliche Masse wird in einem hessischen Tiegel starker Glühhitze ausgesetzt. Das erhaltene gelbliche Zink-

Digitized by Google

oxyd ist sehr hart und muss aufs Feinste zerrieben werden. Es giebt mit so viel Zinkchlorid von 1,9—2,0 spec. Gew. zusammengerührt, dass eine dicke knetbare Masse entsteht, einen Kitt, der in wenigen Minuten eine sehr bedeutende Härte erlangt und nach mehrjähriger Erfahrung von grosser Haltbarkeit ist.

Soll die Masse einen Ton ins Graue erhalten, so lässt man das Pistill, womit das Zinkoxyd zerrieben wird, über einer Glasflamme leicht berussen, was nach Bedürfniss wiederholt wird. Soll die Masse gelber sein, so wird etwas Schwefelcadmium zugesetzt, dieses ist dem Ocker vorzuziehen, da der mit letzterem gefärbte Zahnkitt sich öfter schwärzt.

---

1 6) Nitroglycerin als Sprengmittel.

Der schwedische Ingenieur Nobel hat sich ein Verfahren patentiren lassen, das gewöhnliche Spreng- und Schiesspulver durch einen Zusatz von Nitroglycerin zu verstärken. Die Wirkung des mit Nitroglycerin verbundenen Schiesspulvers soll bei Versuchen mit Bomben, die in der Festung Carlsborg angestellt worden sind, die fünf- bis siebenfache von der des gewöhnlichen Pulvers gewesen sein. Bei Gesteinsprengungen liess sich nach den Angaben des Bergingenieur Turley etwa eine dreifache Kraftentwickelung annehmen. Näheres s. Dingl. polyt. Journ. 171. 443. Nach neueren Mittheilungen ist es dem Erfinder, Herrn Nobel, gelungen, das Nitroglycerin auch für sich und ohne es mit Pulver zu vermischen zu entzünden. Die Kraft dieses neuen Sprengmittels soll sich zu der des gewöhnlichen Pulvers mindestens wie 6 : 1, dem Volum nach sogar wie 9 : 1 verhalten. Das so modificirte Sprengmittel wurde bei Sprengarbeiten in der Nähe von Stockholm mit dem günstigsten Erfolge versucht (Dingl. polyt. Journ. 173. 313).

Das beste Verfahren zur Bereitung des Nitroglycerins ist nach Sobrero, dem Entdecker der Verbindung, Folgendes: Zu einer erkalteten Mischung von 2 Vol. Schwefelsäure von 66° B. und 1 Vol. Salpetersäure von 50° B. setzt man unter beständigem Umrühren etwa $\frac{1}{6}$ ihres Volumens an

Digitized by Google

syrupdickem Glycerin. Nach der erfolgenden Trübung der Flüssigkeit und Ausscheidung einer öligen Schicht giesst man das Ganze in das 15—20 fache Volumen kalten Wassers, wäscht das sich absetzende Nitroglycerin und trocknet es im leeren Raume. (Rep. d. chim. appliq. II. 400.)

---

17) Verunreinigungen des Werkkupfers.

Dr. Reischauer hat die bei der Auflösung unreinen Kupfers in Salpetersäure zurückbleibende schlammartige Abscheidung untersucht (Dingl. polyt. Journ. 173. 195). Die angewandte Kupfersorte wird in München von den Kupferschmieden vielfach verwandt, sie lässt aber hinsichtlich ihrer Dehnbarkeit zu wünschen übrig. Die Auflösung wurde mit mässig verdünnter Salpetersäure ohne Erwärmung bewirkt. Der abfiltrirte Rückstand stellt getrocknet ein zartes amorphes Pulver dar, dessen Analyse ergab:

Antimonsäure	66,61
Bleioxyd	10,91
Kupferoxyd	7,97
Zinnoxyd	2,28
Nickeloxydul	2,17
Eisenoxyd	1,66
Wasser	8,22

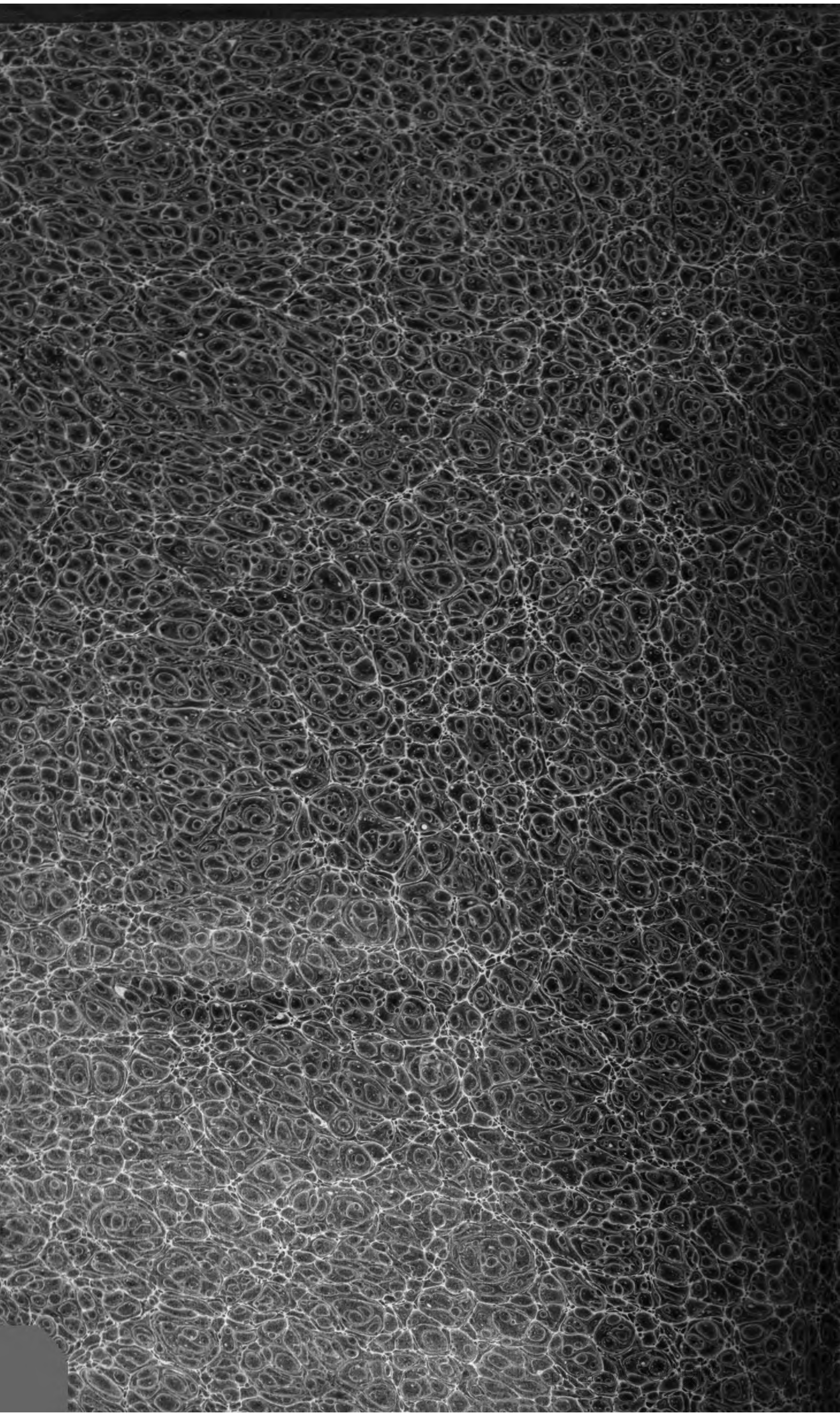
Auf 100 Kupfer ergeben sich nach dieser Analyse und ihren Controlen:

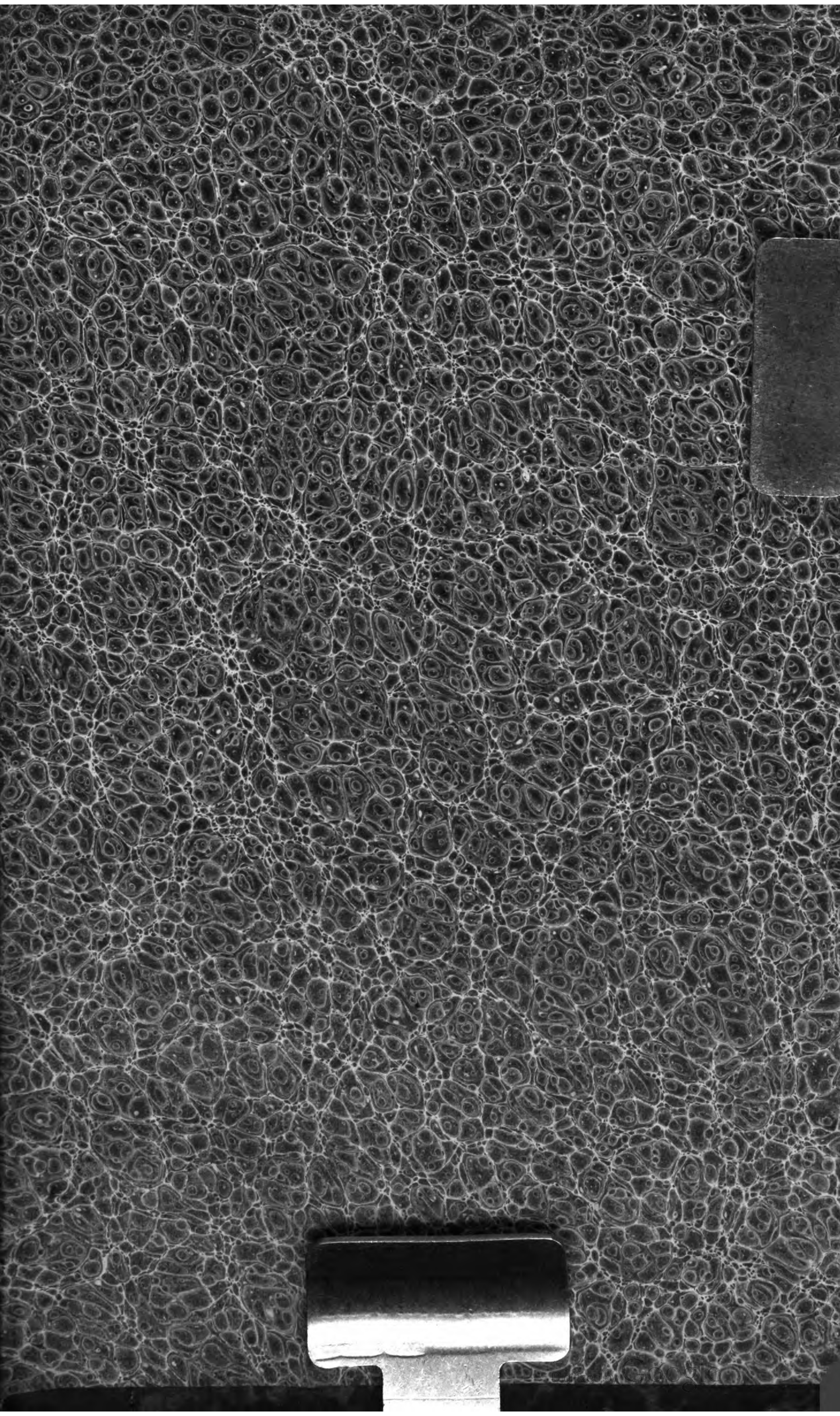
Blei	0,21
Kupfer	0,13
Zinn	0,04
Antimon	1,04
Eisen	0,02
Nickel	0,04
	1,48 p.C.

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.

Digitized by Google

Digitized by Google





Digitized by Google